BEITRÄGE ZUR KENNTNISS

DER

HYDROBENZOINE.

INAUGURAL-DISSERTATION

WELCHE

UNTER ZUSTIMMUNG DER HOCHLÖBL. PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT ZU MARBURG

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTOR-WÜRDE

EINREICHT

AUGUST BREUER

AUS ISERLOHN.

MARBURG.

UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI (R. FRIEDRICH)

1877.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554412_0134

Herrn

Professor Dr. Theodor Zincke

in dankbarer Verehrung

gewidmet vom

Verfasser.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Institute der Königl. Universität zu Marburg im Sommer-Semester 1876 begonnen und im Laufe des Sommer-Semesters 1877 zu Ende geführt.

Mit Freuden benutze ich die Gelegenheit, um meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Th. Zincke, meinen innigsten Dank auszusprechen, für die vielfache Unterstützung, welche mir derselbe nicht nur bei dieser Arbeit, sondern auch meinen übrigen Studien stets in der zuvorkommendsten Weise gewährte.

Eine der interessantesten, doch erst in neuerer Zeit und zwar besonders von Zincke eingehend studirte und untersuchte Körperklasse der aromatischen Chemie sind wohl die mit verschiedenen Namen bezeichneten zweiwerthigen Alkohole, die sich einerseits vom Stilben $C_6H_5CH=CH.C_6H_5$, andererseits vom Benzaldehyd $C_6H_5.COH$ ableiten lassen. Einmal hat man sie als Stibenalkohole oder Toluylenglycole bezeichnet, um eben ihre Abstammung vom Stilben darzuthun, dann aber sind sie, und zwar vorwiegend, als Hydrobenzoine bekannt, wodurch an ihren Zusammenhang mit dem Benzoin und also auch an den mit dem Bittermandelöle erinnert werden soll.

Der erste Forscher, welcher mit den genannten Alkoholen bekannt wurde, war Zinin[1]), dann haben sich Church[2]), Claus[3]), Hermann[4]) und vorwiegend Limpricht und Schwanert[5]) sowie Fittig und Ammann[6]) mit der Darstellung und Untersuchung derselben beschäftigt. In der neuesten Zeit sind es besonders Zincke und Forst[7]), welche ausführliche

[1]) Ann. Ch. Ph. 123, 125.
[2]) ebend. 128, 301.
[3]) ebend. 137, 92.
[4]) ebend. 132, 78.
[5]) ebend. 145, 345.
[6]) ebend. 168, 67.
[7]) ebend. 182, 246.
Berl. Ber. VII. 1708.
Berl. Ber. VIII. 797.

und erfolgreiche Beobachtungen an diesen Körpern ausgeführt und aufgezeichnet haben. Sie weisen zunächst nach, dass die nach den Angaben von Limpricht und Schwanert existirenden drei resp. vier verschiedenen Hydrobenzoine oder Stilbenalkohole auf zwei isomere Modificationen zurückgeführt werden müssen, auf das Hydrobenzoin, welches zuerst von Zinin, und auf das Isohydrobenzoin, das zuerst von Fittig und Ammann in reinem Zustande dargestellt worden ist.

Beide Alkohole besitzen die empirische Formel $C_{14}H_{12}(OH)_2$; wie jedoch die Constitution dieser beiden Körper beschaffen sei, ob beiden ein und dieselbe, oder aber jedem eine besondere Constitutionsformel zugesprochen werden muss, ist bis dahin mit Sicherheit nicht entschieden worden.

Forst und Zincke[1]) haben aus beiden Alkoholen durch Oxydation mit der bekannten Chromsäuremischung in glatter Reaction Bittermandelöl C_6H_5-CHO erhalten; sie schliessen daraus, dass die Kohlenstoffgruppirung in beiden Verbindungen dieselbe sei, und durch das Schema:

$$C_6H_5-\ddot{C}-\ddot{C}-C_6H_5$$

ausgedrückt werden müsse, in welchem die Punkte die durch 2H und 2OH gesättigten Affinitäten ausdrücken. Wäre die Gruppirung eine andere, käme z. B. einem oder auch beiden Alkoholen die Formel:

$$C_6H_5-CHOH-C_6H_4-CH_2OH$$

zu, wie dieses von Fittig[2]) als nicht ganz unwahrscheinlich aufgestellt worden ist, so müssten bei der Oxydation eine resp. zwei Benzoylbenzoësäuren erhalten werden; nähme man endlich für die Alkohole eine Formel:

$$\begin{matrix} C_6H_5- \\ C_6H_5- \end{matrix} C(.OH)-CH_2OH$$

[1]) Berl. Ber. VIII. 797.

[2]) Ann. Ch. Pharm. 168, 80.

an, die durch Atomverschiebungen zu erklären wäre, so müsste durch Oxydation Benzophenon und Kohlensäure gebildet werden.

Es bleibt nun jedoch noch die Frage zu entscheiden, wie H_2 und $(OH)_2$ an die beiden mittleren Kohlenstoffatome gelagert sind.

Wir können die beiden möglichen Formeln

$$C_6H_5 - CHOH - CHOH - C_6H_5$$

und

$$C_6H_5 - CH_2 - C(OH)_2 - C_6H_5$$

aufstellen und dem Hydrobenzoin z. B. die eine, dem Isohydrobenzoin die andere zuerkennen, wodurch wir leicht eine Erklärung der Isomerieen der beiden Hydrobenzoine gegeben haben würden.

Ob aber in der That diese Annahme die richtige ist, oder ob nicht beiden Alkoholen dieselbe Constitution zu Grunde liegt, dies liess sich durch Oxydationsversuche nicht aufklären.

Oben angeführte Formeln lassen sich auch mit der Bildung der Alkohole aus Bittermandelöl und aus Stilben vollkommen in Einklang bringen.

Lassen wir auf das Bittermandelöl bei Gegenwart von Wasser Wasserstoff in statu nascendi wirken, so können wir mit Zincke[1]) annehmen, dass sich einmal aus dem Benzaldehyd direct Benzylalkohol $C_6H_5.CH_2OH$ bildet, dass aber dagegen ein anderer Theil des Aldehydes durch Wasseraufnahme in ein Benzylenglycol $C_6H_5.CH\begin{matrix}-OH\\-OH\end{matrix}$ übergeht. Beide Körper treten unter Wasserabspaltung zusammen und zwar entweder so, wie das folgende Schema zeigt:

---

[1]) Berl. Ber. IV., 836.

$$\left\{\begin{array}{l} C_6H_5C\overset{H}{\underset{H}{}}OH \\ C_6H_5.CH\underset{OH}{\overset{OH}{}} \end{array}\right. - H_2O = \begin{array}{l} C_6H_5CHOH \\ | \\ C_6H_5CHOH \end{array}$$

wobei das Hydrobenzoin entsteht, oder aber in der folgenden Weise:

$$\left\{\begin{array}{l} C_6H_5C\overset{H}{\underset{H}{}}OH \\ C_6H_5CH\underset{OH}{\overset{OH}{}} \end{array}\right. - H_2O = \begin{array}{l} C_6H_5.CH_2 \\ | \\ C_6H_5.C(OH)_2 \end{array}$$

in welchem Falle wir das Isohydrobenzoin erhalten würden.

Vom Stilben ausgehend, lassen sich obige Formeln der beiden Alkohole, wenn nicht während der Bildung Atomverschiebungen angenommen werden sollen, allerdings schwieriger erklären; es muss die Existenz zweier Stilbenbromide im angewandten Bromid vorausgesetzt werden, eine Annahme, die recht wohl zulässig ist. Wir können z. B. zunächst annehmen, dass das Stilben durch Bromaddition in den Körper

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CHBr \\ | \\ C_6H_5.CHBr \end{array}$$

verwandelt wird; ersetzen wir in ihm direct die Brom-Atome durch die OHGruppen, so erhalten wir das Hydrobenzoin

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CHOH. \\ | \\ C_6H_5.CHOH \end{array}$$

Andererseits können wir aber auch die Annahme machen, dass sich zunächst Bromwasserstoff abspaltet und dieser sich später, jedoch in anderer Weise wieder anlagert, wodurch wir zu einem zweiten Bromide:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CH_2 \\ | \\ C_6H_5.CBr_2 \end{array}$$

gelangten, aus dem dann durch Austausch des Broms gegen Carboxyl das Isohydrobenzoin

$$C_6H_5 . CH_2$$
$$|$$
$$C_6H_5 . C(OH)_2$$

resultirt.

Immerhin scheint es gewagt, ohne weitere Versuche den beiden Alkoholen die angeführten Formeln zuzuerkennen; ist es doch ebensogut denkbar, dass hier chemisch gleich zusammengesetzte Körper trotz physikalischer Verschiedenheit vorliegen, in welchem Falle wir sie als physikalisch isomere Verbindungen ansehen müssen.

Um einer Lösung der oben gestellten Frage näher zu treten, mussten Verbindungen aus den Hydrobenzoinen dargestellt werden, welche, wenn möglich mit schon bekannten und auf ihre Constitution nach genau untersuchten Körpern identisch waren. Von diesen aus den Hydrobenzoinen abgeleiteten Körpern können dann weitere Aufklärungen über die Structur unserer Alkohole erhalten werden.

Behufs dessen hat Zincke [1]) aus den Hydrobenzoinen durch Einwirkung von fünffach und dreifach Chlorphosphor die Chlorverbindungen dargestellt, um an ihnen etwaige Constitutionsverhältnisse aufzuklären. Er hat dabei nicht allein die aus den Hydrobenzoinen sich bildenden Chlorproducte, sondern auch nebenher die aus dem Stilben durch Chloraddition entstehenden Derivate verglichen.

Die Untersuchungen haben bis jetzt ergeben, dass die aus den Hydrobenzoinen auf oben angeführtem Wege hergestellten Chloride vollkommen identisch sind, sowohl von chemischem, als auch von physikalischem Gesichtspunkte aus. Ganz dieselben Chloride sind auch von Zincke erhalten worden durch Addition von Chlor zu Stilben. Bei der Ueberführung der Chloride in

[1]) Berl. Ber. X. 999.

Alkohole — vermittelst Silberacetat und nachherigem Verseifen der Aether — entstand neben wenig Hydrobenzoin in grösster Menge Isohydrobenzoin, ein Resultat, welches auch für dieses nur noch die Formel $C_6H_5 . CHOH — CHOH . C_6H_5$ zulässt, so dass also Zincke zu der Annahme berechtigt ist, für beide Hydrobenzoine ein und dieselbe Structur anzunehmen und deshalb dieselben für physikalisch isomere Körper zu halten, d. h. für Körper, welche bei gleicher chemischer Zusammensetzung und gleichen Atomverkettungen doch physikalisch verschieden sind.

Ein zweiter Weg, der einige Aufklärungen über die Natur der Hydrobenzoine zu geben versprach, war der, Schwefelsäure auf die Alkohole einwirken zu lassen und die daraus resultirenden durch Wasserabspaltung entstandenen Producte weiter zu verfolgen. Ich habe deshalb, auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. Th. Zincke, es übernommen, auf letzterem Wege die Natur der Hydrobenzoine ein wenig näher aufzudecken und erlaube mir, die dabei gewonnenen Resultate einer hohen philosophischen Facultät ehrerbietigst vorzulegen.

Liegt beiden Alkoholen dieselbe Constitution zu Grunde, so mussten auch die durch Wasserabspaltung entstehenden Körper gleich sein oder doch, bei physikalischen Verschiedenheiten, dieselbe Constitutionsformel besitzen. Besassen dagegen die beiden Alkohole verschiedene Structur, so war vorauszusehen, dass auch durch Wasseraustritt verschiedene Körper erhalten wurden.

Nehmen wir zunächst die Formel

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . CHOH \\ \quad\quad | \\ C_6H_5 . CHOH \end{array}$$

so kann als einfachster Fall die Anhydridbildung eintreten, und man würde einen ätherartigen Körper von der Formel:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . CH \\ \qquad\quad | \quad\; \text{—} O \\ C_6H_5 . CH \end{array}$$

erhalten, welcher dem aus dem Aethylenglycol entstehenden Aethylenoxyde entspräche, also ein Diphenyläthylenoxyd. Aus der andern als möglich angenommenen Formel:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . CH_2 \\ \qquad\quad | \\ C_6H_5 . C(OH)_2 \end{array}$$

müsste auf dieselbe Weise durch einfachen Wasseraustritt ein Körper von der Formel

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . CH_2 \\ \qquad\quad | \\ C_6H_5 . CO \end{array}$$

erhalten werden. Letzterer ist schon lange Zeit bekannt und als Desoxybenzoin bezeichnet worden. Radziszewski[1]) legt demselben obige Formel zuerst bei, später theilt auch Zincke[2]) mit ihm dieselbe Ansicht.

Ein zweiwerthiger Alkohol von der Formel:

$$C_6H_5 - CHOH - CHOH - C_6H_5$$

lässt sich aber auch noch von einem andern Gesichtspunkte aus betrachten, welcher uns zu weiteren Verbindungen führt, die durch Wasseraustritt aus ihm entstehen können. Da unser Alkohol zwei mit einander verbundene Kohlenstoffatome enthält, deren eine Affinität jedesmal durch die Hydroxylgruppe gesättigt ist, so können wir ihn zu den sog. Pinakonen zählen, denen die Gruppe $\begin{array}{l} = COH \\ \quad | \\ = COH \end{array}$ eigenthümlich ist. Die andern Affinitäten

---

[1]) Berl. Ber. VIII. 756.

[2]) Berl. Ber. IX. 1771.

können nun entweder durch Wasserstoffatome gesättigt sein oder aber durch Kohlenwasserstoffreste. Wir kommen dann entweder zum Aethylenalkohol oder zum Benzpinakon:

$$\begin{array}{l} H-COH \\ H-| \\ H-COH \\ H- \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} C_6H_5-COH \\ C_6H_5-| \\ C_6H_5-COH \\ C_6H_5- \end{array}$$

Wir werden bemerken, dass das Hydrobenzoin eine Mittelstellung einnimmt, indem wir 2 Kohlenwasserstoffreste neben 2 Wasserstoffatomen in ihm vorfinden. Wir sind in Folge dessen zu der Annahme berechtigt, ähnliche Reactionen bei dem Hydrobenzoin zu erwarten, wie wir sie bei den Pinakonen mit aus Radicalen gebildeten Seitenketten vorfinden. Bei ihnen kann der Wasseraustritt entweder in einfacher Weise durch Anhydridbildung erfolgen, oder aber es kann zugleich eine innere Umlagerung der Molecüle stattfinden, indem eine Seitenkette von dem einen zum andern Kohlenstoffatom wandert.

So hat z. B. Thörner[1]) aus dem Paratolylphenylketon durch Einwirkung von Zink und Salzsäure als Endprodukt zwei Pinacoline erhalten, wobei er jedoch annehmen kann, dass als Zwischenprodukt ein Pinakon:

$$\begin{array}{l} C_6H_4.CH_3-COH \\ C_6H_5-| \\ C_6H_4.CH_3-COH \\ C_6H_5- \end{array}$$

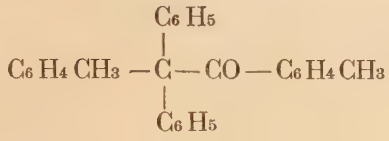
gebildet wird, welches dann durch die wasserentziehende Kraft des Chlorzinks weiter pinakolisirt wird.

Er bezeichnet die beiden gewonnenen Körper als α und β Pinakolin; dem ersteren gibt er die Formel:

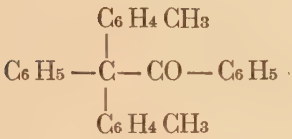
$$\begin{array}{l} C_6H_4CH_3-C- \\ C_6H_5-| \quad O \\ C_6H_5-C- \\ C_6H_4CH_3- \end{array}$$

[1]) Berl Ber. IX. 1736.

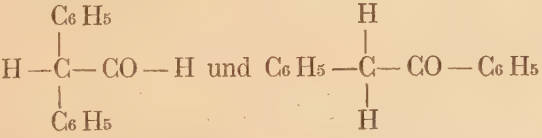
dem zweiten, durch innere Umlagerung der Atome entstandenen, die Formel:



oder



Dasselbe konnte nun auch in unserm vorliegenden Falle eintreten; es konnte, ausser der einfachen Anhydridbildung, aus dem Hydrobenzoin $C_6H_5 - CHOH - CHOH - C_6H_5$, als Pinakon betrachtet, durch innere Umlagerung einmal ein Körper $\begin{matrix} C_6H_5 - \\ C_6H_5 - \end{matrix} CH - COH$ entstehen, indem ein C_6H_5 wandert oder aber es konnte ein Körper $\begin{matrix} C_6H_5.CO \\ | \\ C_6H_5.CH_2 \end{matrix}$ resultiren, in welchem Falle ein Wasserstoffatom wandern müsste. Schreiben wir diese beiden letzten Formeln in einer etwas andern Weise, nämlich



so wird man sofort finden, dass beide in inniger Beziehung stehen zu den von Thörner gefundenen beiden isomeren β Pinakolinen; denn um sie in einander überzuführen, haben wir nur für die Gruppe $C_6H_4CH_3$ ein Wasserstoffatom zu setzen.

Das Gesagte kann natürlich, so lange wir nur dem Hydrobenzoin die Formel

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CHOH \\ | \\ C_6H_5.CHOH \end{array}$$

zuerkennen, auch einzig von diesem Gültigkeit haben. Das Isohydrobenzoin, die Formel:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CH_2 \\ | \\ C_6H_5.C(OH)_2 \end{array}$$

für dasselbe angenommen, würde zur Bildung solcher Pinakoline höchst wahrscheinlich nicht fähig sein, sondern ausschliesslich einen Körper

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CH_2 \\ | \\ C_6H_5.CO \end{array}$$

das Desoxybenzoin liefern, entstanden durch einfachen Wasseraustritt ohne innere moleculare Umlagerung.

Limpricht und Schwanert[1]) sind die ersten Forscher, welche auf ihre Stilbenalkohole verdünnte Schwefelsäure einwirken liessen und dadurch mehrere Verbindungen von der Zusammensetzung $C_{14}H_{12}O$ erhalten haben, welche theils gut krystallisirte, theils ölige, nicht erstarrende Körper darstellten. Aus dem von ihnen als Stilbenalkohol bezeichneten Körper erhielten sie bei 125° schmelzende Nadeln, aus ihrem Toluylenalkohol solche bei 95° schmelzend.

Später hat Fittig[2]) versucht, die oben angeführten Verbindungen darzustellen, doch ist es ihm, seinen Angaben zufolge, nicht gelungen, ausser einem nicht erstarrenden, farblosen, mit Wasserdämpfen sich verflüchtigenden Oele, irgend welche festen Produkte zu erhalten.

Was nun die Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 160, 192.

[2]) ebend. 168, 79.

auf die beiden Hydrobenzoine anbetrifft, so ist, um schon im Voraus einen kurzen Ueberblick über die dabei gewonnenen Resultate zu geben, Folgendes anzuführen.

Beide Alkokole spalten beim Kochen mit 20%iger Schwefelsäure — nach der Vorschrift von Limpricht und Schwanert [1]) ausgeführt — mit Leichtigkeit Wasser ab und geben dabei je zwei physikalisch und chemisch verschiedene Körper, welche durch Destillation mit Wasserdämpfen leicht getrennt werden können, indem einer derselben, ein nicht erstarrendes Oel, mit dem Wasser übergeht, während der andere zurückbleibt und in schönen Krystallen erhalten werden kann.

Um nun die Constitution der erhaltenen Körper klarzustellen, mussten verschiedene Verbindungen aus ihnen gewonnen werden, aus denen, was Structur anbetrifft, auf den ursprünglichen Körper geschlossen werden konnte.

Verschiedene unten weiter auszuführende Versuche haben nun mit einiger Sicherheit ergeben, dass man die beiden aus den Hydrobenzoinen erhaltenen krystallisirten Körper als chemisch gleich und zwar beide als innere Anhydride des Hyrobenzoins ansehen und somit beiden ein und dieselbe Formel

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CH \\ \qquad\quad | \quad \overline{}O \\ C_6H_5.CH \end{array}$$

zuerkennen muss, trotzdem dass sie, was ihre physikalischen Eigenschaften anbelangt, ein ziemlich verschiedenes Verhalten zeigen.

Folgende Versuche berechtigen uns zu der Annahme dieser Formel.

Es wurden zunächst aus den vorliegenden Körpern vermittelst Benzoesäure und Essigsäure, wenn auch nur äusserst

[1]) Ann. Chem. Pharm. 160, 186.

schwierig und theilweise in sehr geringer Menge die betreffenden Aether dargestellt, welche mit den aus den Hydrobenzoinen selbst erhaltenen Aethern als vollkommen identisch erkannt wurden. Ferner, und diese Versuche gelangen mit ziemlicher Leichtigkeit, wurden durch Einwirkung von fünffach Chlorphosphor und von Benzoylchlorid Körper erhalten, welche mit den Stilbenchloriden, sowie mit den aus den Hydrobenzoinen von Zincke [1]) dargestellten Chloriden völlig identisch sind. Oxydationsmittel, vor Allem Einwirkung von Chromsäure auf die in Eisessig gelösten Körper, verwandeln beide mit Leichtigkeit in gleiche Körper, für die, den Analysen zufolge, die Zusammensetzung $C_{28} H_{22} O_3$ anzunehmen ist.

Nebenher entsteht aus beiden Benzoesäure, sowie in geringen Mengen ein dritter Körper, für den, trotzdem er verschiedene Schmelzpunkte bei beiden zeigt, doch eine in beiden Fällen gleiche chemische Zusammensetzung vorliegen wird, also wohl auch eine physikalische Isomerie. Mit Jodwasserstoffsäure in geschlossenen Röhren erhitzt, gehen beide Anhydride in Dibenzyl über.

Was zweitens die aus beiden Hydrobenzoinen erhaltenen ölförmigen Producte betrifft, so haben die Versuche mit unzweifelhafter Sicherheit ergeben, dass beiden die Formel

$$\begin{matrix} C_6 H_5 - \\ C_6 H_5 - \end{matrix} CH - COH$$

zukommt, dass also beide einmal als durch intramoleculare Umlagerung entstandene Pinakoline, dann aber auch als Aldehyde der Diphenylessigsäure aufgefasst werden müssen, welche letztere Säure sich auch wohl durch gelinde Oxydation daraus wird erhalten lassen.

Ihre Aldehyd-Natur äussert sich zunächst darin, dass sie mit saurem schwefligsaurem Natron die die Aldehyde kenn-

[1]) Berl. Ber. X. 996.

zeichnenden Doppelverbindungen bilden, dass sie ferner eine ammoniakalische Silberlösung unter Bildung eines Silberspiegels reduciren, dass sie mit verschiedenen Oxydationsmitteln behandelt, beide in Kohlensäure und Benzophenon übergehen.

Alles dieses sind Versuche, welche auf die oben angedeutete Formel hinweisen.

Mit alkoholischem Kali behandelt, geben beide Oele einen in langen Nadeln krystallisirenden Körper, der den Analysen und weiter aus ihm dargestellten Verbindungen zufolge als Benzhydrol erkannt ist.

Nebenher scheinen dann, ausser Diphenylessigsäure, noch andere Säuren (Fettsäuren?) zu entstehen, deren Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist.

Vorliegende Untersuchungen haben demnach ergeben, dass durch Wasserabspaltung aus den Hydrobenzoinen Körper entstehen, denen, wenngleich physikalisch verschieden, doch zu je zweien dieselbe Constitutionsformel zugesprochen werden muss.

Hieraus folgt, dass wir nunmehr auch genöthigt sind, den beiden Hydrobenzoinen ein und dieselbe Formel beizulegen, nämlich

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . CHOH \\ \quad\quad\quad | \\ C_6H_5 . CHOH \end{array}$$

wonach also auch das Isohydrobenzoin in die Klasse der Pinakone zu versetzen ist. Auch bei ihm finden wir eine Pinakolinbildung, gerade wie beim Hydrobenzoin.

Die Formel

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . CH_2 \\ \quad\quad\quad | \\ C_6H_5 . C(OH)_2, \end{array}$$

welche ausserdem für das Isohydrobenzoin angenommen werden konnte, ist also als nicht stichhaltig fallen zu lassen, und beide

Hydrobenzoine als physikalisch verschiedene Zustände eines einzigen chemischen Individuums anzusehen.

Wir sind also nicht im Stande, durch unsere heutigen Formeln die Isomerie der beiden Alkohole zu erklären.

Ehe ich dazu übergehe, die mit den Hydrobenzoinen selbst angestellten Versuche weiter auszuführen, sei es mir gestattet, zunächst Einiges über die bei der Darstellung der beiden Alkohole gemachten Erfahrungen voranzuschicken.

Darstellung von Hydro- und Isohydrobenzoin.

Diese beiden Körper wurden, da es sich vor Allem darum handelte, dieselben möglichst leicht und in möglichst grosser Menge darzustellen, nach den als die besten erkannten Methoden dargestellt, nämlich das Hydrobenzoin aus dem Benzoin durch Einwirkung von Natriumamalgam, welche Methode zuerst von Grimaux[1]) angewendet, später von Zincke und Forst[2]) näher ausgeführt wurde; das Isohydrobenzoin aus dem Stilben, dieses aus Toluol nach der Vorschrift von Limpricht und Schwanert[3]) gewonnen. Stellt man auf diese Weise die beiden Alkohole dar, so erhält man kein Gemenge beider, wie das bei anderen Darstellungsweisen der Fall ist, sondern entweder fast nur Hydrobenzoin oder Isohydrobenzoin.

Bei der Darstellung grösserer Mengen dieser Alkohole gelingt es freilich, äusserst kleine Mengen des zweiten Alkohols neben dem vorwiegend entstehenden nachzuweisen, wozu es jedoch unbedingt nothwendig ist, möglichst quantitativ zu arbeiten, um den nur spurenweise gebildeten Alkohol nicht ganz zu übersehen. Bei der Darstellung von 10 und mehr Gramm Hydrobenzoin wurden z. B. nur einige Milligramm Isohydrobenzoin nachgewiesen und umgekehrt.

[1]) Berl. Ber. II. 281.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 182, 259.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 140, 332.

Diesem Umstande mag es auch zuzuschreiben sein, dass Zincke und Forst, die nicht mit solch grossen Mengen gearbeitet haben, die Nebenbildung des zweiten Alkohols nicht mit Bestimmtheit haben nachweisen können und daher annehmen, es entstehe ausschliesslich ein einziger Alkohol bei dieser oder jener Methode.

Hydrobenzoin.

Behufs Darstellung desselben wurde, um eine möglichst vortheilhafte Gewinnung und Ausbeute kennen zu lernen, auf vierfache Weise Benzoin [1]) mit Natriumamalgam behandelt, nämlich:

1) in alkoholischer,
2) in rein wässriger,
3) in halb alkoholischer, halb wässriger Lösung,
4) auf letztere Weise, jedoch unter zeitweisem Neutralisiren der alkalisch gewordenen Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure.

---

[1]) Dieses wurde bereitet, indem in eine Lösung von 20 Gramm reinem Cyankalium in 400 Gramm absolutem Alkohol und 400 Gramm Wasser 200 Gramm Bittermandelöl eingetragen wurden. Nachdem kurze Zeit schwach erwärmt worden, schied sich das Benzoin, 130 Gramm, beim Erkalten aus, dessen Schmelzpunkt nach häufigem Umkrystallisiren bei 133° lag. Aus dem Filtrat konnte nach neuem Zusatz von wenig Cyankalium eine zweite und durch späteres Eindampfen der Flüssigkeit auf die Hälfte des Volumens eine dritte Ausscheidung von Benzoin erhalten werden.

Später wurden aus 300 Gramm Bittermandelöl 280 Gramm Benzoin erhalten; der Grund der besseren Ausbeute ist nicht zu ersehen gewesen; es mag wohl die Güte des Bittermandelöls von Einfluss gewesen sein.

Was die Menge des gebildeten Hydrobenzoins anbetrifft, so ist dieselbe, wie unten ersichtlich, bei der letzten Darstellungsweise die grösste, wenn auch dieselbe immerhin noch nicht als eine besonders gute bezeichnet werden kann.

Die erste der angeführten Methoden ist, meiner Erfahrung nach, die ungünstigste; bei schwachem Erwärmen trat zwar sehr bald ein Klarwerden der Flüssigkeit ein, wodurch das Ende der Reaction angezeigt wird. Die Ausbeute war jedoch äusserst schlecht, da aus 15 Gramm Benzoin nur etwa 2 Gramm Hydrobenzoin erhalten wurden. Der grösste Theil des angewendeten Benzoins war in Benzoesäure übergegangen.

Ausserdem konnte die Anwesenheit von Isohydrobenzoin, bei 119° schmelzend, constatirt werden, sowie das Auftreten von feinen bei $99^1/_2{}^\circ$ schmelzenden Nadeln, welche jedoch eine weitere Untersuchung, ihres geringen Vorhandenseins wegen, ausschlossen.

15 Grm. Benzoin, in reinem Wasser suspendirt und mit Natriumamalgam versetzt, ergaben an Hydrobenzoin 3 Gramm.

Es verdient vielleicht hervorgehoben zu werden, dass aus einer Krystallisation weisse, seidenglänzende, filzige Nädelchen erhalten wurden, die bei 95° ihren Schmelzpunkt zeigten und unbedingt für einen einheitlichen Körper gehalten werden konnten. Durch Lösen in 50% iger Essigsäure spaltete er sich unerwartet in zwei Körper, in Hydrobenzoin und Isohydrobenzoin. Wir dürfen demzufolge wohl annehmen, dass bestimmte Gemenge dieser beiden Alkohole einen scheinbar einheitlichen Körper zu bilden im Stande sind.

Eine Behandlung des Benzoins mit Natriumamalgam nach der dritten oben angegebenen Methode, nämlich in halb alkoholischer, halb wässriger Lösung, ergab im Wesentlichen die gleichen Resultate; es wurden hier aus 30 Grm. Benzoin 10 Grm. reines Hydrobenzoin erhalten. Auch hier traten dann

die bei $99^1/_2{}^0$ schmelzenden Nadeln, sowie Isohydrobenzoin, in geringer Menge auf.

Da wie bei den früheren, so auch bei dieser Methode ein sehr intensiver Geruch nach Bittermandelöl auftrat, so wurde, um dessen Vorhandensein als ganz sicher zu constatiren, das das Bittermandelöl enthaltende Filtrat destillirt und dadurch jenes mit dem zuerst übergehenden Alkohol für sich erhalten. Durch den Sauerstoff der Luft wurde der Benzaldehyd nach Verjagen des Alkohols sehr bald zu Benzoesäure oxydirt.

Es ist nun sehr gut möglich, dass das Auftreten von Isohydrobenzoin durch die vorherige Bildung von Bittermandelöl bedingt ist, da ja wie bekannt, aus diesem direkt durch Einwirkung von Natriumamalgam Hydrobenzoin und Isohydrobenzoin erhalten werden.

Bei einer späteren Darstellung des Hydrobenzoins nach genannter Methode wurden aus 200 Gramm Benzoin 60 Gramm unseres Alkohols erhalten, eine Ausbeute, welche mit der vorhin angegebenen übereinstimmt.

Es ist an dieser Stelle noch eines ferneren Körpers Erwähnung zu thun, dessen Auftreten bisher nicht beobachtet wurde. Bei dem Reinigen des zuerst ausgeschiedenen Hyrobenzoins fiel nach dem Lösen in heissem absolutem Alkohol ein sehr schwer löslicher in feinen Nädelchen krystallisirender Körper zunächst nieder, der nach häufigem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol bei 233° seinen Schmelzpunkt zeigte. Derselbe wurde von mir nicht weiter untersucht, sondern dem Herrn Dr. Thörner zur weiteren Bearbeitung übergeben, welcher späterhin die damit angestellten Versuche und gewonnenen Resultate mittheilen wird. Vielleicht ist dieser Körper identisch mit dem von Goldenberg [1]) als Benzoinpinakon bezeichneten

[1]) Dissertation Würzburg 73.

von der Formel $C_{28}H_{26}O_4$, aus zwei Molecülen Bezoin durch Eintritt von zwei Wasserstoffatomen entstanden.

Zu einer Behandlung des Benzoins mit Wasserstoff in statu nascendi nach der vierten Methode veranlasste mich der Umstand, dass angenommen werden konnte, durch das in der Flüssigkeit sich in grosser Menge bildende Alkali könne möglicher Weise eine Zersetzung, sei es des gebildeten Hyrobenzoins, sei es des Benzoins, hervorgerufen werden, weshalb denn, um diesem vorzubeugen, von Zeit zu Zeit mit verdünnter Schwefelsäure das Alkali gebunden wurde.

Es wurden aus 80 Gramm Benzoin dieses Mal 44½ Gramm Hydrobenzoin gewonnen, eine Ausbeute, welche wesentlich von den früher erwähnten Methoden abweicht. Neben wenig Isohydrobenzoin hatten sich auch jetzt die hoch schmelzenden Nadeln in beträchtlicher Menge gebildet.

Aus den bisher gewonnenen Resultaten kann man den Schluss ziehen, dass die erste und zweite der erwähnten Methoden mit Vortheil nicht wohl in Anwendung zu ziehen sind, dass dagegen die beiden letzten Behandlungsweisen, und vorwiegend die vierte eine vortheilhafte Darstellung des Hydrobenzoins bieten. Es scheint ferner gut zu sein, die Einwirkung in der Wärme möglichst zu beschleunigen, dabei aber wieder umgekehrt ein zu starkes Erwärmen der Flüssigkeit zu vermeiden suchen. Die Dauer der Einwirkung möge ein bis zwei Stunden nicht überschreiten. Eine Einwirkung in der Kälte ist ebenfalls zulässig, doch geht dieselbe alsdann nur sehr langsam vor sich. Endlich ist noch dahin zu sehen, in einer möglichst verdünnten Lösung das Benzoin mit Natriumamalgam zu behandeln, da hierdurch der schädliche Einfluss des Alkali's bedeutend geschwächt wird; ich habe daher meist das zehn- bis zwanzigfache des angewendeten Benzoins an Flüssigkeit genommnn.

Isohydrobenzoin.

Dieser Alkohol wurde, wie schon oben erwähnt, aus dem Stilben gewonnen, welches seinerseits wieder aus Benzylsulfid, dieses aus Toluol, dargestellt wurde.

Im Uebrigen wurde nach den Angaben von Limpricht und Schwanert [1]), sowie nach denen von Forst [2]) verfahren.

Aus 2,5 Kilo Toluol wurden 3,2 Kilo Benzylchlorid, daraus 2,5 Kilo Benzylsulfid und aus diesem endlich 250 Gr. chemisch reines bei 123° schmelzendes Stilben erhalten, welche Ausbeute mit der von Limpricht und Schwanert angegebenen übereinstimmt. Nebenher wurden noch höher schmelzende Producte, Tolallylsulfür und Thionessal, sowie in grosser Menge Dibenzyl erhalten, Körper, die jedoch bis jetzt von mir nicht weiter untersucht wurden.

Aus dem Stilben wurde das

Stilbenbromid [3])

dargestellt und zwar einmal in ätherischer, dann in Schwefelkohlenstoff- und weiter in Chloroform-Lösung.

---

[1]) Ann Chem. Ph. 145, 332.

[2]) Ann. Ch. Pharm. 178, 370.

[3]) Ein Versuch, aus dem Stilbenchlorid das Isohydrobenzoin darzustellen, zeigte, dass dieser Weg nicht wohl anzuwenden ist, da er eine äusserst schlechte Ausbeute liefert. In geschmolzenes Stilben wurde Chlor so lange eingeleitet, bis durch Gewichtszunahme das Ende der Reaction erkannt wurde. Das gebildete Stilbenchlorid wurde dann mit essigsaurem Kali und Eisessig in geschlossenen Röhren auf 160 — 170° acht Stunden lang erhitzt, und die entstandenen Essigäther verseift. Der geringste Theil wurde in Isohydrobenzoin verwandelt.

Es wurden dazu in eine Lösung von 100 Gramm Stilben in Aether 90 Gramm Brom — das ist die berechnete Menge — langsam eingetragen. Schon während der Operation schied sich das sehr schwer, ja fast unlösliche, Stilbendibromid als feine weiche, seidenglänzende Nädelchen aus, die nach einiger Zeit abfiltrirt und mit Aether bis zur vollständigen Entfärbung ausgewaschen wurden, um alle Nebenproducte fern zu halten. Nach dem Abdestilliren des Aethers auf ein kleines Volumen wurde noch eine geringe Ausscheidung von Bromid erhalten. Die ganze Ausbeute betrug 130 Gramm Stilbenbromid.

Die öligen in Aether leicht löslichen Producte, welche vorläufig einer Untersuchung nicht unterzogen wurden, sind wahrscheinlich Substitutionsproducte, entstanden durch Ersetzung von Wasserstoff durch Chlor.

Das gut ausgewaschene, nicht weiter umkrystallisirte Stilbenbromid schmilzt bei 239½°; aus Xylol, worin es sich noch am wenigsten schwer löst, krystallisirt es in langen, breiten Prismen, deren Schmelzpunkt bei 240° gefunden wurde.

Bei einer späteren Bromirung von Stilben in ätherischer Lösung wurde die Vorsicht gebraucht, das Brom unter beständigem Abkühlen der Flüssigkeit einzutragen, wobei aus 82 Gr. Stilben 120 Gramm Bromid erhalten wurden, woraus hervorgeht, dass ein Abkühlen der Flüssigkeit während der Reaction vortheilhaft wirkt. In der Kälte werden sehr wahrscheinlich weniger Substitutionsproducte gebildet.

Aus 15 Gramm in Schwefelkohlenstoff gelösten Stilbens wurden durch Bromiren 18 Gramm bei 234° schmelzendes Bromid neben öligen Producten erhalten; aus 15 Gramm Stilben, in Chloroform gelöst, 19,5 Gramm Bromid bei 238° schmelzend.

Es muss noch hervorgehoben werden, dass bei dieser letzten Darstellung nach Abdestilliren des Chloroforms die zurückbleibende Masse, die noch für hochschmelzendes Stilbendibromid gehalten

wurde, versuchsweise mit absolutem Alkohol längere Zeit gekocht und dann der Rückstand, Stilbendibromid, abfiltrirt wurde. Aus der alkoholischen Lösung schied sich bald eine geringe Menge feiner Nädelchen aus, die bei 91° schmolzen und, mit der Kupferperle geprüft, eine deutliche Bromreaction gaben. Vielleicht dürfen wir in ihnen ein zweites Bromid vermuthen; doch war die Menge so gering, dass von weiteren Versuchen Abstand genommen werden musste. Da auch, wie weiter unten ersichtlich sein wird, für die folgenden Versuche das in Chloroform-Lösung dargestellte Stilbenbromid nicht vortheilhaft genug verwerthet werden konnte, so musste auf Aufklärung der eben erwähnten Thatsache wenigstens vorläufig Verzicht geleistet werden.

Alles noch vorhandene Stilben wurde in ätherischer Lösung bromirt, da aus dem auf diesem Wege dargestellten Bromide — der Grund ist freilich nicht einzusehen — die beste Gewinnung des Isohydrobenzoins erzielt wurde.

Die

Ueberführung des Stilbenbromids in Isohydrobenzoin

geschah vermittelst Darstellung der Essigäther und nachherigem Verseifen derselben.

Da es vor Allem darauf ankam, nur die Aether des Isohydrobenzoins zu erhalten, so wurde die von Zincke und Forst[1]) angegebene Methode in Anwendung gebracht, nämlich Behandlung des Stilbenbromids mit essigsaurem Kali und Eisessig, bei welcher Operation fast ausschliesslich das Biacetat und das

[1]) Ann. Ch. Pharm. 182, 262.

Monacetat des Isohydrobenzoins gebildet werden neben Stilben.

Aether des Hydrobenzoins treten hierbei nur in äusserst geringen Mengen auf, aus welchem Grunde dieselben bisher ganz übersehen worden sind.

Behufs Darstellung der genannten Aether wurden zunächst 25 Gramm Stilbenbromid, in ätherischer Lösung dargestellt, in eine Lösung von 20 Gramm kohlensaurem Kali in 90 Gramm Eisessig eingetragen, so dass ein dünner Brei entstand. Nachdem das Gemenge zwölf Stunden lang auf dem Sandbade oder besser im Oelbade, um etwaiges Stossen zu verhindern, in starkem Kochen erhalten war, war das Ende der Reaction, an der jetzt klar gewordenen Flüssigkeit erkennbar, eingetreten. Nach dem Erkalten hatte sich neben Bromkalium Stilben ausgeschieden, welches durch Filtration und nachherigem Ausziehen des Bromkaliums mit Wasser rein erhalten wurde. Es betrug 3,8 Gr. neben sehr geringen Mengen von unverändertem Stilbenbromid. Die Rückbildung des Stilbens hat bis jetzt mit Sicherheit nicht erklärt werden können.

Man könnte vielleicht annehmen, dass das Stilbendibromid zunächst Bromwasserstoff verliert, also:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . CHBr \\ \quad\quad | \\ C_6H_5 . CHBr \end{array} \quad - BrH = \quad \begin{array}{l} C_6H_5 . CH \\ \quad\quad \| \\ C_6H_5 . CBr \end{array}$$

worauf dann der abgespaltete Bromwasserstoff abermals auf den entstandenen Körper einwirkt und das Bromatom durch ein Wasserstoffatom ersetzt.

Nachdem das vom Bromkalium und vom Stilben getrennte Filtrat, bestehend aus Eisessig, worin die Isohydrobenzoinacetate gelöst, möglichst weit durch Abdestilliren der Essigsäure eingeengt worden, und durch Zusatz von Alkali die Flüssigkeit möglichst neutralisirt war, wurde dieselbe mit Aether ausgeschüttelt und so die Acetate der Lösung entzogen. Da, wie

Zincke und Forst gezeigt haben, sowohl das Biacetat, als auch das Monacetat Isohydrobenzoin liefern, so konnte auf eine vorherige Trennung der gebildeten Essigäther Verzicht geleistet werden. Nach Entfernen des Aethers wurden die öligen Acetate direct mit alkoholischem Kali verseift, dann, nach dem Neutralisiren der Flüssigkeit mit rauchender Salzsäure, der Alkohol verdampft und das braune Oel mit Wasser so lange ausgekocht, bis nichts mehr in Lösung gebracht werden konnte. Die gelblich gefärbte Lösung wurde dann mit Thierkohle bis zur Entfärbung gekocht und filtrirt. Beim Erkalten schied sich das Isohydrobenzoin in langen spröden Nadeln aus, die getrocknet, an der Luft bald matt werden, indem sie Wasser verlieren. Dabei liegt meist der Schmelzpunkt der frisch ausgeschiedenen Nadeln bedeutend unter 100°, während der der längere Zeit an der Luft gelegenen auf 119½° steigt.

Es wurden 8 Grm. Isohydrobenzoin, also etwa der dritte Theil des angewandten Bromids erhalten. An Stilben war hier der 6.—7. Theil zurückgebildet worden.

Ich will noch erwähnen, dass dieser Alkohol am besten und am schnellsten in reinem Zustande zu erhalten ist, wenn man ihn aus heissem destillirten Wasser umkrystallisirt. Es sind freilich, seiner Schwerlöslichkeit wegen, grosse Mengen Wasser dazu nöthig, jedoch wird gleich die erste Krystallisation vollkommen rein erhalten, sobald man nur vorher einige Zeit lang die gelblich gefärbte Lösung mit Thierkohle gekocht hat. Ein Versuch, das Isohydrobenzoin aus Alkohol und Wasser oder gar aus absolutem Alkohol rein zu gewinnen, hatte nicht den gewünschten Erfolg. Bei kleinen Mengen empfiehlt es sich auch wohl, in concentrirter oder verdünnter Essigsäure zu lösen, wodurch ebenfalls sehr rasch schöne Krystallausscheidungen erzielt wurden.

Auch bei diesem Versuche gelang es mit wenig Mühe, das Auftreten von Hydrobenzoin, wenn auch nur in äusserst

geringer Menge, nachzuweisen. So wurden beispielsweise bei einer Verarbeitung von 120 Gramm Stilbenbromid 0,4 Gramm dieses Alkohols angetroffen. Auch war die gebildete Menge des Isohydrobenzoins und des regenerirten Stilbens aus einer entsprechenden Menge des Bromids stets gleich der oben angeführten.

Das in Chloroform- und Schwefelkohlenstoff-Lösung bromirte Stilben wurde ebenfalls auf die hier angedeutete Weise in die Acetate des Isohydrobenzoins übergeführt. Aus 34,5 Gramm des in Bearbeitung genommenen Bromids wurden dieses Mal 10 Gramm Stilben zurückgewonnen und 8 Gramm Isohydrobenzoin erhalten. Hydrobenzoin trat auch bei diesem Versuche auf, welches aus Essigsäure umkrystallisirt, an seinem bei 134° liegenden Schmelzpunkte, sowie an seiner Krystallform, erkannt wurde.

Wenn wir die Mengen vergleichen, welche an Isohydrobenzoin aus Stilbenbromid einmal aus ätherischer Lösung, dann aber aus Chloroform- und Schwefelkohlenstoff-Lösung gebildet wurden, so finden wir einen sehr wesentlichen Unterschied.

Das in ätherischer Lösung gebildete Stilbenbromid ergab, wie aus allen Versuchen ersichtlich, etwa ein Siebentel der angewandten Menge des Bromids an Stilben und etwa ein Drittel des Gewichts an Isohydrobenzoin, wogegen das in andern Lösungsmitteln bereitete Bromid kaum ein Viertel des Gewichts an Isohydrobenzoin, andererseits aber fast ein Drittel, d. i. eine verhältnissmässig sehr grosse Menge, regenerirtes Stilben ergab.

Es liegt nun die Annahme nicht fern, dass das auf verschiedenem Wege gewonnene Stilbenbromid doch nicht vollkommen identisch sei, wenngleich auch, was die nahe Uebereinstimmung der Schmelzpunkte anbetrifft, das Vorliegen zweier Bromide nicht wohl anzunehmen ist. Immerhin schien mir das abweichende Verhalten der in verschiedenen Lösungsmitteln dargestellten Bromide einer Erwähnung werth zu sein.

Im Laufe der Isohydrobenzoin-Darstellung wurde ferner die Beobachtung gemacht, dass die zum Reinigen und Entfärben

benutzte Thierkohle nach einiger Zeit einen sehr intensiven Geruch nach Bittermandelöl zeigte, dessen Auftreten wohl dahin zu erklären sein mag, dass eine Zersetzung der harzigen in Wasser unlöslichen Producte stattfand. Das Bittermandelöl muss sich nämlich erst später gebildet haben, da es sonst beim Lösen des Isohydrobenzoins mit dem Wasser in Lösung gegangen sein würde.

Um schliesslich noch einen Nachweis zu liefern, dass das bei der Isohydrobenzoin-Darstellung regenerirte Stilben mit dem ursprünglichen identisch sei, wurde dasselbe, nämlich 37 Grm., abermals in Aether bromirt, dabei 54 Gramm Bromid erhalten und auf die oben beschriebene Weise in Isohydrobenzoin übergeführt.

Es wurde jetzt von Neuem Stilben regenerirt und zwar 7,5 Gramm, also wieder der siebte Theil des angewandten Bromids; erhalten wurden dann 6,5 Gramm reines Isohydrobenzoin, sowie noch einige Gramm unreines. An der Identität des regenerirten Stilbens mit dem ursprünglich dargestellten ist jedenfalls nicht zu zweifeln. Auch die Schmelzpunkte stimmen genau überein.

Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Hydro- und Isohydrobenzoin.

Wie oben schon gesagt worden, sind Limpricht und Schwanert die ersten Chemiker, welche verdünnte Schwefelsäure auf die Stilbenalkohole einwirken liessen und daraus mehrere, jedoch nicht näher untersuchte, Körper von der Zusammensetzung $C_{14}H_{12}O$ erhielten. Später hat dann Fittig, jedoch ohne Erfolg, diese Verbindungen darzustellen gesucht.

Es wurde zunächst behufs Ausführung des Versuchs, genau der Vorschrift von Limpricht und Schwanert folgend, 1 Gramm Hydrobenzoin mit einem Gemisch von 10 Gramm concentrirter reiner Schwefelsäure und 40 Gramm Wasser, also mit einer 20%igen Säure am Rückflusskühler im Sandbade, oder besser im Oelbade, eine halbe Stunde lang zum Kochen erhitzt. Nach einiger Zeit nimmt die Flüssigkeit eine trübe Färbung an, indem sich gleichzeitig das Hydrobenzoin in ein schwach gelblich gefärbtes Oel verwandelt, welches nach dem Erkalten der Flüssigkeit zähe wird.

Das Oel wurde mit Aether aufgenommen und das Ganze zum langsamen Verdunsten hingestellt.

Auf genau dieselbe Weise wurde 1 Gramm Isohydrobenzoin behandelt; die Schwefelsäure schien hier ein wenig rascher einzuwirken.

Nach einer Zeit von etwa zwei Monaten hatten sich in beiden Proben kleine, glasglänzende Krystalle abgeschieden, die durch Lösen des anhaftenden Oeles in Aether rein erhalten werden konnten.

Da, wie der Versuch zeigte, eine längere Zeitdauer nothwendig ist zur Bildung der im Oele ausgeschiedenen Krystalle, und der Grund hiervon unzweifelhaft in dem gleichzeitigen Vorhandensein von nicht fest werdendem Oele lag, so wurde von vornherein versucht, nach der Einwirkung von Schwefelsäure die beiden Körper durch Destillation mit Wasserdämpfen zu trennen, was denn auch den besten Erfolg nach sich zog.

Es wurden zu diesem Zwecke 5 Gramm Hydrobenzoin mit 20%iger Schwefelsäure[1]) erhitzt, und nach vollständiger Umwandlung desselben ein starker Dampfstrom so lange durchgeleitet, bis dass mit den Wasserdämpfen keine wesentlichen Mengen des farblosen, bald gelblich werdenden, Oeles übergingen. Das Oel sammelte sich im Destillate an und konnte durch Ausschütteln mit Aether leicht dem Wasser entzogen werden. Nach dem Abdestilliren des Aethers wurde es von dem noch anhaftenden Wasser durch Trocknen mit Chlorcalcium befreit und in einem gut verschlossenen Gefäss aufbewahrt.

Der noch ölige Rückstand des Kolbens wurde nach dem Erkalten mit Aether aufgenommen und zur langsamen Verdunstung hingestellt, worauf sich sehr bald schöne, stark glänzende Krystalle absetzten, die von noch anhaftenden geringen Mengen Oel durch Abspülen mit Aether leicht befreit wurden.

In derselben Weise wurden dann noch weitere 72 Gramm Hydrobenzoin behandelt, und die beiden entstehenden Körper mit gleicher Leichtigkeit von einander getrennt. Das aus dem Isohydrobenzoin entstehende Product konnte ebenfalls durch Destillation mit Wasserdämpfen glatt in zwei Körper geschieden werden. Von diesem Alkohol wurden 44,5 Gramm verarbeitet.

Um noch eine kurze Notiz, die Ausbeuten betreffend, anzugeben, sei Folgendes bemerkt:

Aus 35 Gramm reinem Isohydrobenzoin wurden erhalten

---

[1]) Auf 5 Gramm Hydrobenzoin genügt es, 125 Gramm Säure zu nehmen.

17,7 Gramm feste Substanz und 7,5 Gramm Oel. Aus 14 Gramm Hydrobenzoin entstanden 2,5 Gramm der festen Substanz und circa 8 Gramm Oel. Ausserdem wurden noch bei allen Versuchen mehrere Gramm eines Gemisches von öligen und festen Producten erhalten, die jedoch nur sehr schwer zu trennen waren, weshalb darauf Verzicht geleistet wurde.

Man ersieht aus diesen Angaben, dass aus der Behandlung des Hydrobenzoins ungewöhnlich viel Oel, bei der des Isohydrobenzoins dagegen viel festes Product gebildet wird. In beiden Fällen sollte doch eigentlich ein gleiches Verhalten erwartet werden. Eine längere oder kürzere Dauer der Einwirkung der Schwefelsäure kann nicht von Einfluss sein, da dieselbe bei allen Versuchen mit dem einen oder dem andern Alkohol gleich war.

Die Ursache dieses verschiedenen Verhaltens muss vorläufig noch unentschieden gelassen werden.

Was die

physikalischen Eigenschaften

der neuen Körper anbetrifft, so ist darüber Dieses zu erwähnen.

Der feste aus dem Hydrobenzoin dargestellte Körper bildet, aus Aether langsam krystallisirt, grosse, schön ausgebildete, stark glänzende und lichtbrechende flächenreiche Krystalle, welche anscheinend dem rhombischen Systeme angehören. Aus heissem absolutem Alkohol, worin er nicht allzu schwer löslich ist, scheidet er sich in bald dickeren, bald dünneren Nadeln aus, welche bei 131—132° schmelzen. Nach dem Schmelzen erstarrt die Probe nicht krystallinisch, sondern amorph, indem sie vollkommen klar bleibt, weshalb es nicht möglich ist, einen zweiten Schmelzpunkt von der Probe zu nehmen. Aus Alkohol krystallisirt, hat er grosse Aehnlichkeit mit dem bei derselben Temperatur schmelzenden neutralen Essigaether des Hydroben-

zoins, wodurch eine Unterscheidung dieser beiden Körper äusserst schwierig wird. Das Hydrobenzoinacetat erstarrt jedoch nach dem Schmelzen wieder, welche Eigenschaft ein Unterscheidungs-Merkmal abgiebt.

In Benzol, Chloroform und Eisessig ist der Körper sehr leicht löslich und krystallisirt daraus in kleinen Täfelchen; in Petroleumäther dagegen ist er ziemlich schwer löslich; er scheidet sich in glasglänzenden Säulen wieder aus. In Wasser unlöslich, in 50%iger Essigsäure sehr schwer löslich. Mit Wasserdämpfen ist er nicht flüchtig, worauf eben seine Trennung von dem gleichzeitig gebildeten Oele beruht.

Aus den hier angeführten Verbrennungen folgt, dass wir für diesen Körper die Formel $C_{14} H_{12} O$ annehmen können; weiter unten ausgeführte Versuche berechtigen uns ferner dazu, ihn als Diphenylaethylenoxyd oder einfach als Hydrobenzoin-anhydrid zu bezeichnen.

Verbrennungen.

1) 0,1690 Gr. Substanz ergaben:
   0,5281 Gr. Kohlensäure = 0,144 Gr. C = 85,207 % C.
   0,0978 Gr. H_2O = 0,01086 Gr. H = 6,426 % H.

2) 0,2439 Gr. Substanz ergaben:
   0,7545 Gr. CO_2 = 0,2057 Gr. C = 84,3 % C.
   0,1374 Gr. H_2O = 0,01526 Gr. H = 6,25 % H.

3) 0,2216 Gr. Substanz ergaben:
   0,6866 Gr. CO_2 = 0,18725 Gr. C = 84,5 % C.
   0,1299 Gr. H_2O = 0,01443 Gr. H = 6,51 % H.

4) 0,1947 Gr. Substanz ergaben:
   0,5923 Gr. CO_2 = 0,1615 Gr. C = 83,2 % C.
   0,1088 Gr. H_2O = 0,01209 Gr. H = 6,209 % H.

5) 0,1788 Gr. Substanz ergaben:

0,5558 Gr. CO_2 = 0,1516 Gr. C = 84,7 % C.
0,1000 Gr. H_2O = 0,0111 Gr. H = 6,102 % H.

6) 0,1511 Gr. Substanz ergaben:

0,4730 Gr. CO_2 = 0,129 Gr. C = 85,37 % C.
0,0882 Gr. H_2O = 0,0098 Gr. H = 6,4 % H.

Ein Körper von der Formel $C_{14}H_{12}O$ erfordert 85,71 % C und 6,12 % H.

Die meisten der ausgeführten Analysen zeigen einen zu geringen Gehalt an Kohlenstoff an, was darauf hindeutet, dass genannter Körper nur sehr schwer vollständig verbrannt werden kann. Die Wasserstoffzahlen stimmen dagegen stets, so dass wir sehr wohl berechtigt sind, obige Formel diesem Körper beizulegen. Ein nachheriges Ausglühen des angewandten Kupferoxyds und Auffangen der gebildeten Kohlensäure bewies, dass ein Theil des Kohlenstoffs bei den früheren Analysen nicht zur Verbrennung gelangt war.

Was die physikalischen Eigenschaften des aus dem Isohydrobenzoin gebildeten festen Produktes betrifft, so krystallisirt dasselbe aus Aether bei langsamem Verdunsten in prachtvollen, lebhaft glänzenden, wasserklaren Krystallen des monoklinen Systems und zeigt mit den Krystallformen des Gypses die grösste Aehnlichkeit. Aus Alkohol, worin der Körper weniger schwer löslich ist, wie das Hydrobenzoinanhydrid, scheidet er sich zuweilen anfangs ölig aus, erstarrt jedoch bald zu warzenförmig gruppirten Kryställchen, welche bei $101^0 - 102\,^1/_2{}^0$ schmelzen und nicht wieder erstarren. Gegen andere Lösungsmittel verhält er sich, wie das Hydrobenzoinanhydrid. Er besitzt, den Analysen zufolge, ebenfalls die Formel $C_{14}H_{12}O$ und ist, den weiteren Versuchen nach zu schliessen, auch als Diphenylaethylenoxyd oder als Isohydrobenzoinanhydrid zu bezeichnen.

Verbrennungen.[1])

1) 0,2518 Gr. Substanz ergaben:
0,7878 Gr. CO_2 = 0,2148 Gr. C = 85,30 % C.
0,1502 Gr. H_2O = 0,01669 Gr. H = 6,63 % H.

2) 0,2282 Gr. Substanz ergaben:
0,7141 Gr. CO_2 = 0,19475 Gr. C = 85,34 % C.
0,1186 Gr. H_2O = 0,0132 Gr. H = 5,79 % H[2])

Die beiden aus dem Hydrobenzoin und Isohydrobenzoin durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure entstehenden Oele sind in frischem Zustande und solange sie unter dem Destillationswasser aufbewahrt werden, vollkommen farblos und dünnflüssig, werden jedoch unter dem Einfluss der Luft bald gelb und mehr oder weniger dickflüssig, was wohl auf einer theilweisen Oxydation beruhen mag. In frischem und trocknem Zustande sind sie beide stark lichtbrechend; ihr specifisches Gewicht ist wenig grösser als 1, da sie zum Theil auf dem Wasser schwimmen, bei einer Erschütterung jedoch untersinken.

Die Oele sind, auch wenn eine Oxydation durch den Sauerstoff möglichst vermieden wird, dennoch ziemlich unbeständig; nach längerer Zeit setzen sich in ihnen kleine Krystalle ab, während zugleich das dickgewordene Oel eine dünnflüssige Form annimmt. Weiter unten wird davon ausführlich die Rede sein.

---

[1]) Dieselben wurden im Sauerstoffstrom ausgeführt und gleich gute Zahlen erhalten.

[2]) Bei dieser Analyse ging unvorsichtiger Weise wenig Wasser verloren.

Die Oele wurden theils mit Chlorcalcium getrocknet, theils durch Erhitzen im Wasserstoffstrom, um jede Oxydation zu vermeiden.

Die Verbrennungen ergaben, dass für beide Oele die Zusammensetzung $C_{14} H_{12} O$ anzunehmen ist. Die Kohlenstoff-Bestimmungen geben freilich nur sehr schlechte Zahlen, was sich aus der leichten Oxydirbarkeit sowie aus der schweren Verbrennbarkeit der Körper erklären lässt. Die Uebereinstimmung der Wasserstoffzahlen berechtigt auch hier vollständig, obige Formel als die richtige hinzustellen.

Verbrennungen des Oeles aus Hydrobenzoin.

1) 0,2454 Gr. Substanz ergaben:
   0,7545 Gr. CO_2 = 0,20577 Gr. C = 83,85 % C.
   0,1374 Gr. H_2O = 0,01526 Gr. H = 6,218 % H.

2) 0,2288 Gr. Substanz ergaben:
   0,7081 Gr. CO_2 = 0,1931 Gr. C = 84,4 % C.
   0,1204 Gr. H_2O = 0,0134 Gr. H = 5,86 % H.

3) 0,2405 Gr. Substanz ergaben:
   0,7482 Gr. CO_2 = 0,20405 Gr. C = 84,8 % C.
   0,1303 Gr. H_2O = 0,0145 Gr. H = 6,02 % H.

4) 0,1956 Gr. Substanz ergaben:
   0,6051 Gr. CO_2 = 0,165 Gr. C = 84,3 % C.
   0,1104 Gr. H_2O = 0,01227 Gr. H = 6,27 % H.

Verbrennungen des Oeles aus Isohydrobenzoin.

1) 0,2355 Gr. Substanz ergaben:
— Kohlenstoff.
0,1360 Gr. H_2O = 0,0151 Gr. H = 6,4 % H.

2) 0,2463 Gr. Substanz ergaben:
0,7545 Gr. CO_2 = 0,2058 Gr. C = 83,5 % C.
0,1393 Gr. H_2O = 0,01548 Gr. H = 6,28 % H.

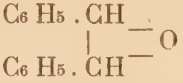
3) 0,1853 Gr. Substanz ergaben:
0,5774 Gr. CO_2 = 0,1575 Gr. CO_2 = 85,00 % C.
0,1033 Gr. H_2O = 0,0115 Gr. H = 6,2 % H.

Unten folgende Versuche zeigen ferner, dass beide Oele als Aldehyde anzusehen sind und zwar als Aldehyde der Diphenylessigsäure, als Diphenylacetaldehyd:

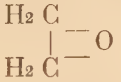
$$\begin{matrix} C_6H_5 - \\ C_6H_5 - \end{matrix} CH - COH$$

Untersuchung der aus Hydro- und Isohydrobenzoin gewonnenen Anhydride.

Waren die aus dem Hydrobenzoin und Isohydrobenzoin entstandenen krystallisirten Produkte wirklich die vermutheten, besassen sie also beide die Structurformel



so mussten nunmehr aus ihnen Verbindungen erhalten werden können, wie wir sie bei dem ihnen sehr nahe stehenden Aethylenoxyde



antreffen. Sie mussten also durch Addition von Säuren oder Säureanhydriden in Aetherarten übergehen, die sich vom Hydro- resp. Isohydrobenzoin ableiteten; sie mussten durch verschiedene Chlor einführende Reagentien Chlorprodukte liefern, die mit den schon bekannten Stilben- oder Hydrobenzoinchloriden identisch waren. Die Anhydride mussten sich endlich, mit Jodwasserstoff und Phosphor in geschlossenen Röhren erhitzt, glatt in Dibenzyl überführen lassen.

Versuche zur Ueberführung in Aetherarten.

Diese Versuche haben zum Theil negative Resultate ergeben, da es nur in wenigen Fällen und zwar besonders beim Hydrobenzoinanhydrid gelingen wollte, die betreffenden Aether zu erhalten.

Um zunächst den Benzoesäureäther darzustellen, wurden von beiden Anhydriden etwa 0,5 Gramm mit einem Ueberschuss von Benzoesäureanhydrid im geschlossenen Rohre mehrere Stunden lang auf 150—160° erhitzt. Der Röhreninhalt wurde, um unverändertes Benzoesäureanhydrid zu zerstören, mit kohlensaurem Natron gekocht, und das hinterbliebene Oel mit Aether in Lösung gebracht. Beim Verdunsten desselben schieden sich Krystalle ab, welche sich durch die Krystallform und durch den Schmelzpunkt als unveränderte Substanz zu erkennen gaben.

Fast ebensowenig Erfolg hatten die mit Essigsäureanhydrid angestellten Versuche. Es gelang hier jedoch, neben unveränderter Substanz in den letzten Mutterlaugen ein Oel anzutreffen, welches nach dem Verseifen ein Product lieferte, welches unter dem Mikroscop für Hydro- und Isohydrobenzoin gehalten werden konnte, wonach zu urtheilen, bei diesem Versuche doch Spuren von Essigäthern gebildet sind.

Einigermassen bessere Resultate wurden durch ein Behandeln der Anhydride mit den Säuren selbst erzielt. Man erhitzte einen Theil der Anhydride mit Benzoesäure 17 Stunden lang im zugeschmolzenen Rohre auf 230—240°. Beim Oeffnen der Röhren zeigte sich ein geringer Druck, und ein intensiver Geruch nach Bittermandelöl machte sich bemerkbar, was bei den vorhin angeführten Versuchen nicht der Fall gewesen war.

Der feste, braungefärbte, krystallinische Röhreninhalt wurde, behufs Zerstörung der überschüssigen Benzoesäure mit kohlen-

saurem Natron erwärmt. Aus dem zurückbleibenden und über concentrirte Schwefelsäure gestellten Oele konnten nach einiger Zeit durch Auspressen zwischen Filtrirpapier Nadeln in beträchtlicher Menge erhalten werden, welche aus heissem absolutem Alkohol umkrystallirt wurden.

Bei dem mit Hydrobenzoinanhydrid angestellten Versuche schieden sich zunächst einige wenige gelblich gefärbte Nädelchen aus, die bei 240—243° ihren Schmelzpunkt hatten und selbst in heissem absolutem Alkohol äusserst schwer löslich waren. Da diese Eigenschaft auch der neutrale Benzoesäure-Aether des Hydrobenzoins zeigt, dessen Schmelzpunkt bei 246—247° gefunden wurde, so kann wohl als sicher angenommen werden, dass obige Nädelchen mit diesem identisch sind.

Die vorhandene Menge derselben war so gering, dass sie nur zu einer einmaligen Schmelzpunktsbestimmung ausreichte; es musste daher auf eine weitere Reinigung behufs Feststellung des genauen Schmelzpunktes Verzicht geleistet werden. Eine Analyse derselben war natürlich auch nicht ausführbar.

Aus der von den Nädelchen getrennten Mutterlauge konnten dann weiter dickere Krystalle abgeschieden werden, welche nach dem Lösen in Aether in Blättchen anschossen, deren Schmelzpunkt bei 120° lag. Die Vermuthung, es könne hier vielleicht Stilben vorliegen, wurde bestätigt, nachdem durch Zusatz von einigen Tropfen Brom zu der ätherischen Lösung ein Niederschlag erhalten worden war, dessen bei 231° liegender Schmelzpunkt gebildetes Stilbenbromid anzeigte.

Die letzten öligen Producte, aus denen keine Krystallausscheidungen mehr erhalten werden konnten, wurden, um etwa noch vorhandene Benzoate zu erkennen, alsdann mit alkoholischem Kali verseift. Aber selbst unter dem Mikroscope konnte mit Sicherheit etwaiges Hydrobenzoin nicht nachgewiesen werden.

Nach dem Lösen der aus Isohydrobenzoin-Anhydrid gewonnenen Nadeln schied sich sofort bei 119½—122° schmelzendes,

die bekannte Bromreaction gebendes, Stilben aus. Etwa entstandene Mengen von gebildetem Benzoesäureäther hier direct nachzuweisen, war jedoch unmöglich; alle Krystallisationen erwiesen sich als Stilben. Auch durch Verseifen des restirenden Oeles konnten höchstens Spuren von entstandenem Isohydrobenzoin nachgewiesen werden.

Durch das Auffinden von Stilben wurde das anfangs der Operation bemerkte und damals unerklärliche Auftreten von Bittermandelöl aufgedeckt. Wir können nämlich annehmen, und speciell dazu angestellte Versuche berechtigen uns dazu [1]), dass in hoher Temperatur, wie sie hier angewendet wurde, zwei Molecüle unserer Anhydride so gespalten werden, dass daraus zwei Molecüle Bittermandelöl und ein Molecül Stilben entstehen, wie es folgende Formelgleichung ausdrücken soll:

$$\left\{\begin{array}{l} C_6H_5.CH \\ \quad\;\; | \quad\;\; O \\ C_6H_5.CH \\ C_6H_5.CH \\ \quad\;\; | \quad\;\; O \\ C_6H_5.CH \end{array}\right. = \begin{array}{c} C_6H_5.CHO \\ \hline C_6H_5.CH \\ \| \\ C_6H_5.CH \\ \hline C_6H_5.CHO \end{array}$$

Ein zweiter Theil der Anhydride wurde alsdann mit Eisessig längere Zeit auf 160° — 170° erhitzt. Nach dem Öffnen der Röhren, wobei sich auch hier kein Druck zeigte, wurde der Röhreninhalt mit Wasser bis zur Trübung versetzt, worauf sich

---

[1]) Es wurde Hydro- und Isohydrobenzoinanhydrid in zugeschmolzenen Röhren etwa 8 Stunden lang für sich auf 250—275° erhitzt; der dickflüssige Röhreninhalt mit Wasserdämpfen behandelt und so das gebildete Bittermandelöl, das sich schon durch den Geruch zu erkennen gab, als im Destillate befindlich, von anderen Producten getrennt. Der in absolutem Alkohol gelöste Kolbenrückstand schied zunächst unverändertes Anhydrid aus; in der letzten Lauge konnte dann durch Zusatz von wenig Brom bei 230° schmelzendes Stilbenbromid nachgewiesen werden.

Genannter Versuch beweist also die Richtigkeit unserer Annahme.

nach einiger Zeit ein braunes Oel absetzte, dem wenig feine Nadeln beigemengt waren. Nach dem Abfiltriren wurde der Rückstand in absolutem Alkohol gelöst.

Die aus Hydrobenzoinanhydrid erhaltene Masse war darin ziemlich leicht löslich, woraus schon gefolgert werden konnte, dass hier die ursprünglich angewandte Substanz nicht mehr vorlag. Nach häufigem Lösen in Alkohol und Ausfällen mit Wasser wurden in ziemlicher Menge lange, feine Nadeln erhalten, deren Schmelzpunkt bei 134° lag und nach dem Schmelzen wieder erstarrten. Es ist daher nicht zu bezweifeln, dass hier der neutrale Essigaether des Hydrobenzoins vorlag. Die letzten Laugen, welche noch Acetat enthielten, wurden, nach dem Ausschütteln mit Aether und Verdunsten desselben, mit alkoholischem Kali verseift, und das Verseifungsproduct mit Wasser ausgekocht, worauf sich Hydrobenzoin ausschied, das nach dem Lösen in Essigsäure bei langsamer Verdunstung in den ihm eigenthümlichen rhombischen Blättchen, bei 133° schmelzend, erhalten wurde. Durch Oxydation wurde, wie erwartet, Bittermandelöl gewonnen, eine bezeichnende Reaction für diesen Alkohol.

Bei dem Isohydrobenzoinanhydrid war die Einwirkung der Essigsäure nicht so glatt von Statten gegangen; es wurden als erste Krystallausscheidungen Körper erhalten, die an ihrem bei 100° liegenden Schmelzpunkte als unveränderte Substanz erkannt wurden. Dieselbe wurde abermals mit einigen Cubiccentimetern Eisessig 16 Stunden lang auf 250° erhitzt, um so vielleicht eine bessere Einwirkung zu erzielen. Beim Öffnen der unter keinem Druck stehenden Röhre zeigte sich wieder ein starker Bittermandelöl-Geruch, was bei dem mit Hydrobenzoinanhydrid angestellten Versuche nicht beobachtet worden war. Anzunehmen ist, dass auch hier, in Folge der hohen Temperatur, eine gleiche Spaltung, wie oben erwähnt, stattgefunden hat, wozu uns auch im Laufe der Untersuchung angetroffenes Stilben Anlass gibt.

Die zunächst gewonnenen Krystallisationen erwiesen sich jedoch auch dieses Mal als unverändertes Product. Durch fractionirtes Fällen mit Wasser wurden dann kleine Oelausscheidungen erhalten, welche, nachdem sie selbst nach längerer Zeit nicht fest geworden waren, mit alkoholischem Kali verseift wurden. Nachdem das Verseifungsprodukt mit Wasser ausgekocht und die klare, zuvor mit Thierkohle entfärbte, Flüssigkeit stark eingeengt worden, schieden sich kleine Nadeln aus, welche jedenfalls Isohydrobenzoïn darstellten; nebenher wurden kleine, an Stilben erinnernde Täfelchen beobachtet.

Wie aus den bisher gemachten Versuchen, die beiden Hydrobenzoinanhydride zu aetherificiren, hervorgeht, wird das Hydrobenzoinanhydrid verhältnissmässig leicht und bei der Darstellung des Essigaethers sogar vollständig in seine Aether übergeführt, wohingegen das Anhydrid des Isohydrobenzoins den einwirkenden Mitteln gegenüber einen sehr grossen Widerstand bietet, so dass nur stets minimale Mengen eines entstandenen Aethers nachzuweisen sind.

Eine Erklärung für das abweichende Verhalten des Isohydrobenzoinanhydrids zu finden, ist nicht leicht, wenn wir annehmen, dass doch beiden Anhydriden ein und dieselbe Constitutionsformel zu Grunde liegt.

Einwirkung von Benzoylchlorid und Phosphorpentachlorid.

Zu dem Versuche, Benzoylchlorid auf die Anhydride einwirken zu lassen, gab der Umstand Veranlassung, dass, ähnlich

wie Thörner[1]) eine Ueberführung seines α-Pinakolins in das β-Pinakolin durch obiges Reagens erreicht hatte, auch hier möglicherweise das eine Pinakolin, das Anhydrid, in das andere Pinakolin, in den Aldehyd, übergehen könne. Es würde dann durch das Benzoylchlorid einfach eine Atomwanderung hervorgerufen worden sein, der Atomcomplex

$$\begin{array}{l} C_6H_5CH\text{—} \\ \qquad\quad | \quad \text{—}O \\ C_6H_5CH\text{—} \end{array}$$

würde sich zu

$$\begin{array}{l} C_6H_5\text{—} \\ C_6H_5\text{—} \end{array} CH - COH$$

umgelagert haben.

Die Einwirkung des fünffach Chlorphosphors geschah in der Absicht, den Sauerstoff unserer Verbindung durch Chlor zu ersetzen und somit dem Stilbenchlorid identische Körper zu gewinnen.

Die Versuche haben jedoch ergeben, dass durch das Benzoylchlorid keine Umlagerung des Molecüls bewirkt wird, sondern, dass es genau wie Phosphorpentachlorid, nämlich chlorirend wirkt. In allen Fällen erhält man Chlorverbindungen des Stilbens, identisch mit den von Zincke dargestellten Hydrobenzoinchloriden.

Ein Theil der Anhydride wurde mit überflüssigem Benzoylchlorid eine halbe Stunde lang im Paraffinbade zum Kochen erwärmt.

Nach einiger Zeit hatten sich bei dem mit Hydrobenzoinanhydrid angestellten Versuche concentrisch gruppirte Nadeln in der tiefbraun gefärbten Flüssigkeit abgesetzt, die in Aether schwer löslich waren und somit leicht und vollständig von der anhaftenden Flüssigkeit getrennt werden konnten.

---

[1]) Dissertation Göttingen 1877.

Aus absolutem Alkohol zweimal umkrystallisirt, wurden bei 192° schmelzende, die Chlorreaction gebende Nadeln erhalten, welche mit dem Stilbenchlorid vollkommen identisch waren. Das Benzoylchlorid hatte also das Sauerstoffatom durch zwei Chloratome ersetzt nach der Formelgleichung:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CH\\ \quad\vert\\ C_6H_5.CH \end{array}\!\!>\!O + \begin{array}{l} C_6H_5.COCl\\ C_6H_5.COCl \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_5.CHCl\\ \quad\vert\\ C_6H_5.CHCl \end{array} + \begin{array}{l} C_6H_5.CO\\ \quad\vert\\ C_6H_5.CO \end{array}\!\!>\!O$$

Die ursprüngliche, von dem gebildeten Chloride abgegossene Flüssigkeit wurde, zur Zerstörung des noch vorhandenen Benzoylchlorids mit kohlensaurem Natron im Wasserbade erwärmt; als Rückstand blieb ein braunes Oel, welches nach dem Lösen in Alkohol noch weitere Krystallausscheidungen des bei 192° schmelzenden Chlorides ergab. Letzte geringe Mengen eines nicht weiter erstarrenden Oeles wurden vernachlässigt.

Der mit dem Isohydrobenzoinanhydrid ausgeführte Versuch verlief in ganz gleicher Weise. Es schieden sich zwar selbst durch starkes Abkühlen nicht sofort Krystallnadeln aus; nach dem Zerstören des Benzoylchlorids mit kohlensaurem Natron und nach dem Lösen des hinterbliebenen Oeles in absolutem Alkohol und Kochen der Lösung mit Thierkohle, schieden sich jedoch sehr bald bei 192° schmelzende Nadeln aus, die mit denen aus Hydrobenzoinanhydrid gewonnenen vollkommen identisch waren.

Wir sehen also, dass aus beiden Anhydriden durch Einwirkung von Benzoylchlorid ein und dieselbe Chlorverbindung erhalten wird, welche ferner mit der aus dem Stilben durch Addition von Chlor, sowie mit der aus den Hydrobenzoinen durch Einwirkung von fünffach und dreifach Chlor-Phosphor entstandenen identisch ist.

Auch hier konnte dieselbe Beobachtung, was Schmelzpunkts-

eigenthümlichkeit anbetrifft, gemacht werden, wie sie Zincke[1]) an den von ihm dargestellten Chloriden aufgezeichnet hat.

Es kann darüber Folgendes angeführt werden.

Die Schmelzpunkte der beiden aus Hydro- und Isohydrobenzoinanhydrid erhaltenen Chloride liegen bei 192°. Nach dem Erstarren und abermaligem Schmelzen wurde der Schmelzpunkt des Hydro-Chlorids bei 165—180° gefunden, der des Isohydro-Chlorids bei 185—190°. Nach abermaligem Erstarren und Schmelzen lagen die Schmelzpunkte bei 160—170° resp. bei 180—185°. Auf 220° eine halbe Stunde lang erhitzt, trat bei dem aus Hydrobenzoinanhydrid erhaltenen Chloride Dunkelfärbung ein, weshalb der Schmelzpunkt nicht genau bestimmt werden konnte; er lag bei etwa 160°; der Schmelzpunkt des aus Isohydrobenzoinanhydrid erhaltenen Chlorids lag bei 160°; konnte jedoch durch fortgesetzte gleiche Operation nicht ferner erniedrigt werden. Wir können also annehmen, dass der bei dieser Temperatur schmelzende Körper in einen neuen, stabilen Zustand übergegangen ist.

Um durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid aus den Anhydriden die Chlorverbindungen darzustellen, wurde auf folgende Weise verfahren.

Man erhitzte Hydrobenzoinanhydrid mit überschüssigem Phosphorpentachlorid im Paraffinbade eine halbe Stunde auf etwa 130°, da in der Kälte keine Einwirkung eingetreten war. Bei gelindem Erwärmen trat bereits eine starke Reaction unter Flüssigwerden der Masse ein. Ein Auftreten von Salzsäure wurde dabei nicht bemerkt, wonach zu urtheilen keine Chlor-Substitution stattgefunden hatte. Nachdem der überschüssige fünffach Chlorphosphor, sowie die andern gebildeten Phosphorverbindungen nach Zusatz von Wasser verjagt und zersetzt

[1]) Berl. Ber. X. 999.

worden, wurde das hinterbliebene Oel in absolutem Alkohol gelöst, um so eine Krystallisation der gebildeten Producte zu erzielen.

Bald schieden sich anfangs bei 160—180°, nach weiterem Umkrystallisiren bei 190—192° schmelzende Nadeln aus, die als Stilbenchlorid, identisch mit den im vorigen Versuche erhaltenen, erkannt wurden.

Aus dem alkoholischen Filtrate schieden sich noch theils krystallinische, theils ölige Producte aus; erstere wurden durch Abspülen des Oeles mit wenig Aether, leicht rein erhalten, auch sie waren bei 192° schmelzendes Chlorid. So wurde weiter verfahren, bis dass alles Oel in den festen Zustand übergegangen war.

Es muss hier noch bemerkt werden, dass sich ausser dem bei 192° schmelzenden Stilbenchloride noch in geringer Menge kompactere Krystalle zeigten, deren Schmelzpunkt bei 180—184°, also tiefer liegend, gefunden wurde. Die Krystalle, weiter auf ihren Schmelzpunkt geprüft, zeigten bei der zweiten Bestimmung denselben bei 160—164°, dann nach kurzem Erhitzen auf 200° denselben bei 157—160°. Nach dem Umkrystallisiren dieser dickeren Krystalle schieden sie sich als Nadeln wieder aus, bei 185° schmelzend nach dem Erstarren dagegen bei 160°. Nach häufigerem Umkrystallisiren, was der geringen Menge halber nicht möglich war, würde sich ihr Schmelzpunkt wohl auf 192° erhöht haben, so dass wir sie für identisch mit dem oben erwähnten Chloride halten dürfen.

Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Isohydrobenzoinanhydrid scheint nicht immer in solch' glatter Weise zu verlaufen, wie ich es eben dargethan habe. Das Entstehen des bei 192° schmelzenden Chlorids scheint von kleinen Zufälligkeiten abhängig zu sein, da es erst bei einem dritten Versuche gelang, dasselbe zu erhalten; die beiden ersten anscheinend unter denselben Bedingungen angestellten Versuche lieferten einmal ein

nicht krystallisirendes Chlorid, einmal ein bei 152 bis 154° schmelzendes Chlorid (chemisch identisch mit dem hochschmelzenden.)

1. Versuch.

Isohydrobenzoinanhydrid wurde wie oben mit Phosphorpentachlorid erhitzt, und nach Beendigung der Reaction mit Petroleumaether die Flüssigkeit behufs Ausfällung des entstandenen Chlorides versetzt. Da jedoch direct keine Ausscheidung stattfand, so wurden mit kohlensaurem Natron nach Zusatz von Wasser die Phosphorverbindungen zerstört, das rückständige Oel in Aether gelöst und verdunstet. Selbst nach monatelangem Stehen war keine Bildung eines festen Körpers zu bemerken; trotzdem lag hier ein Chlorid des Stilben vor, da sich mit Leichtigkeit Hydrobenzoine daraus darstellen liessen. Das Oel wurde in Eisessig gelöst und mit essigsaurem Silber am Rückflusskühler einige Stunden erhitzt. Nachdem das im Eisessig zum Theil gelöste essigsaure Silber durch Zusatz von Aether ausgefällt worden, wurde dasselbe abfiltrirt, und nach Abstumpfen der sauren Flüssigkeit mit Alkali die ätherische Schicht abgehoben. Die nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbliebenen Acetate wurden direct mit alkoholischem Kali verseift, das Verseifungsproduct mit Wasser ausgekocht, mit Thierkohle entfärbt und auf ein kleines Volumen eingedampft. Es schieden sich aus der wässrigen Lösung zunächst feine Nadeln aus, deren Schmelzpunkt in frischem Zustande bei 87—90°, später bei 119° lag, wonach dieselben als Isohydrobenzoin erscheinen. Aus dem Filtrate wurden dann als zweite Ausscheidung kleine Blättchen erhalten, welche an ihrer Krystallform sich als Hydrobenzoin erwiesen.

Es liegt hier nun der Fall vor, dass, vom Isohydrobenzoin ausgehend, Hydrobenzoin gebildet worden ist. Das Isohydro-

benzoin ist in sein Anhydrid, dieses vermittelst des daraus gebildeten Chlorides in sein Acetat und dieses endlich durch Verseifung in Hydrobenzoin neben Isohydrobenzoin übergeführt worden.

Schon aus diesem Versuche dürfen wir schliessen, dass im Hydrobenzoin und Isohydrobenzoin dieselben Atomcomplexe existiren; im anderen Falle müsste man die Annahme machen, dass im Laufe der Operationen Atomwanderungen stattgefunden hätten, eine Vermuthung, die jedoch wenig Wahrscheinliches an sich hat.

2. Versuch.

Da der im Vorhergehenden ausgeführte Versuch in so fern ein schlechtes Resultat ergab, als es nicht hatte gelingen wollen, die Chloride in den festen krystallinischen Zustand überzuführen, so wurde derselbe unter wesentlich gleichen Bedingungn nochmals wiederholt. Auch hier wurde nach Zerstörung der Phosphorverbindungen ein Oel gewonnen, welches sich nach dem Lösen in absolutem Alkohol stets ölig wieder ausschied. Nach längerem Stehen jedoch zeigten sich in ihm geringe Mengen eines weissen Körpers, welcher von Zeit zu Zeit durch Wegnahme des Oeles mit wenig Aether für sich erhalten wurde. Dieser schied sich, aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, jedoch nicht, wie erwartet wurde, in den bei 192° schmelzenden Nadeln aus, sondern in dickeren Krystallen, deren Schmelzpunkt bei 150°—154° lag; nach dem Erstarren hatte sich derselbe nicht verändert. Aus Benzol, worin leicht löslich, schieden sie sich in derselben Form wieder aus, bei 152°—154° schmelzend.

Eine Ueberführung der wenigen hier erhaltenen Krystalle in den Essigaether und durch nachheriges Verseifen in die Alkohole hatte, der kleinen Quantität wegen, keinen Erfolg. Dagegen ergab das noch von diesem Versuche vorhandene Oel durch

Erhitzen mit essigsaurem Silber und Eisessig und nachheriges Verseifen Isohydrobenzoin und Hydrobenzoin.

3. Versuch.

Um von den im vorigen Abschnitt erwähnten bei 152°—154° schmelzenden Krystallen eine grössere Menge zu bekommen und eine Analyse derselben ausführen zu können, wurden weitere 3 Gr. des Isohydrobenzoinanhydrids in der nämlichen Weise mit fünffach Chlorphosphor behandelt. Die auch dieses Mal sich nach und nach in dem Oele bildenden Produkte wurden für sich aufgesammelt und aus absolutem Alkohol gereinigt. Es konnten nur Nadeln, bei 192° schmelzend, erhalten werden; keine einzige Krystallisation lieferte die bei 152°—154° schmelzenden Krystalle.

So wünschenswerth es nun auch gewesen wäre, diese letzteren einer genauen Untersuchung unterwerfen zu können, so ist doch auch wiederum das Resultat dieses letzten Versuchs von hoher Bedeutung, da es darthut, dass aus beiden Anhydriden unter bestimmten Bedingungen, die freilich noch nicht genügend erkannt sind, ein und dasselbe hochschmelzende Chlorid erhalten wird, wodurch ein neuer wichtiger Beweis für die Richtigkeit unserer Annahme geliefert wird, dass nämlich den beiden Anhydriden ein und dieselbe Constitutionsformel zukommt.

Einwirkung von Jodwasserstoff und Phosphor.

Besassen nun, wie aus dem bisher Gesagten gefolgert werden muss, die vorliegenden Anhydride wirklich die angeführte Formel

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . CH \\ \quad\quad\quad | \\ C_6H_5 . CH \end{array} \begin{array}{l} \diagdown \\ \diagup \\ \diagdown \end{array} O$$

so war zu erwarten, dass durch Behandlung mit reducirenden Mitteln aus ihnen glatt Dibenzyl entstehen würde, welches Resultat, wenn es eintrat, ein wichtiges, endgültiges Beweismittel abgeben musste.

Folgende Gleichung macht den Vorgang anschaulich:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 CH \\ \quad\quad | \\ C_6H_5 CH \end{array} \begin{array}{l} \diagdown \\ \diagup \\ \diagdown \end{array} O + 4HJ = \begin{array}{l} C_6H_5 CH_2 \\ \quad\quad | \\ C_6H_5 CH_2 \end{array} + H_2O + 4J$$

Behufs Ausführung dieses Versuches wurden die Anhydride mit amorphem Phosphor innig gemischt und mit einem Ueberschuss von Jodwasserstoff in zugeschmolzenen Röhren etwa acht Stunden lang auf circa 200° erhitzt. Nach dem Öffnen der unter starkem Drucke stehenden Röhren wurde der anfangs flüssige, später zum Theil fest werdende Inhalt mit Wasser versetzt und das feste Produkt abfiltrirt. Vorhandenes Dibenzyl wurde durch Destillation mit Wasserdämpfem isolirt und nach dem Erstarren durch Filtration für sich erhalten. Der Schmelzpunkt lag bei 51°—52°; durch Behandlung mit rother rauchender Salpetersäure und nachherigem Ausfällen des gebildeten Nitroproduktes und Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol wurde bei etwa 165°—167° schmelzendes Dinitrodibenzyl erhalten.

Neben unveränderter Substanz enstanden dann noch geringe Mengen eines nicht näher untersuchten Oeles, welches durch Oxydation Benzophenon zu liefern scheint.

Oxydation der Anhydride.

Stellen wir für beide Anhydride die Formel

$$\begin{matrix} C_6H_5.CH \\ | \\ C_6H_5.CH \end{matrix} \!\!\!\!\begin{matrix} \diagdown \\ \\ \diagup \end{matrix}\!\! O$$

als die richtige, durch unsere bisherigen Versuche hinlänglich bewiesene auf, so war zunächst anzunehmen, dass die Körper durch Einwirkung von Oxydations-Mitteln in Bittermandelöl oder Benzoesäure übergehen mussten. Dieses ist nun jedoch nicht der Fall, wenigstens treten genannte Producte nur in sehr untergeordneter Menge auf. Zum grössten Theil entstehen bei der Oxydation, ohne tiefere Spaltung des Molecüls, Oxydationsproducte von höherem Moleculargewicht neben kleinen Mengen anderer nicht näher untersuchter Körper. Diese Oxydationsproducte sind bei beiden Anhydriden identisch.

Die Beständigkeit der Anhydride gegen Oxydationsmittel lässt sich sehr wohl erklären, wenn man erwägt, wie schwierig es war, Aether aus ihnen darzustellen.

Ein Versuch, die beiden Anhydride vermittelst der Chromsäuremischung — 2 Theile chromsaures Kali, 3 Theile conc. Schwefelsäure, 9 Theile Wasser — zu oxydiren, hatte kein Resultat. Erst nach längerem Kochen waren geringe Mengen von Benzoesäure entstanden.

Bessere Resultate wurden durch Oxydation mit Chromsäure erzielt, zu welchem Zwecke die Substanz zuvor in Eisessig[1]) gelöst wurde. Es ist hierbei ganz gleichgiltig, ob die Chromsäure direct zugesetzt oder ob sie vorher in Eisessig gelöst wird; ebenso ist ein kleiner Ueberschuss nicht schädlich, da eine weitergehende Oxydation nicht stattfindet.

Die Einwirkung verläuft ruhig und ohne besonders starke Kohlensäureentwicklung. Es scheint, meinen Erfahrungen nach, gut zu sein, möglichst rasch zu oxydiren.

Nachdem die Oxydation beendigt, wird die essigsaure Lösung mit viel Wasser versetzt, und dadurch das Product bald ölig, bald fest, abgeschieden.

Die durch Filtriren erhaltene klare Flüssigkeit wurde, um auf etwa entstandene Benzoesäure zu prüfen, mit kohlensaurem Natron alkalisch gemacht, stark eingedampft und nach Zersetzen des benzoesauren Natrons vermittelst Salzsäure die freie Benzoesäure durch Aether ausgezogen.

Aus 5 Gramm Isohydrobenzoinanhydrid waren bei der Oxydation 0,3 Gramm Benzoesäure gebildet worden; aus dem Hydrobenzoinanhydrid entsteht dieselbe in weit grösserer Menge.

Das Hauptoxydationsproduct, frisch abgeschieden, bildet theils eine zähe, klebrige, theils eine harte, krystallinische Masse, welche mit heissem Alkohol in Berührung zu einem weissen Pulver zerfällt. Aus absolutem Alkohol, worin der Körper sehr schwer löslich ist, fällt er sehr bald in feinen, weichen, äusserst leichten, filzigen Nädelchen nieder, die nach nochmaligem Lösen rein erhalten werden und bei 154½—155° schmelzen.

Aus 5 Gramm Isohydrobenzoinanhydrid wurden 3 Gramm dieses Oxydationsproductes erhalten; ein anderes Mal aus 1 Grm. 0,52 Gramm. Aus 1 Gramm Hydrobenzoinanhydrid bildeten sich nur 0,3 Gramm.

---

[1]) Verdünnte Essigsäure ist nicht anzuwenden.

Wie hieraus ersichtlich, bildet sich bei der Oxydation des einen Anhydrids viel Benzoesäure, dagegen wenig des zweiten Körpers, bei der Oxydation des andern Anhydrids aber wenig Benzoesäure neben grösseren Quantitäten des bei 155° schmelzenden Körpers.

Aus den Verbrennungen ergiebt sich, dass für beide Oxydationsproducte, sowohl für das aus Hydro-, als auch für das aus Isohydrobenzoinanhydrid, dieselbe Zusammensetzung anzunehmen ist, nämlich $C_{28}H_{22}O_3$.

Verbrennungen des aus Hydro-Anhydrid erhaltenen Oxydationsproductes.

1) 0,1701 Gramm Substanz ergaben:
   0,5037 Gramm CO_2 = 0,13737 Gramm C = 80,758 % C.
   0,0864 Gramm H_2O = 0,0096 Gramm H = 5,64 % H.

2) 0,202 Gramm Substanz ergaben:
   0,615 Gramm CO_2 = 0,1677 Gramm C = 83,02 % C.
   0,1062 Gramm H_2O = 0,0118 Gramm H = 5,84 % H.

3) 0,2096 Gramm Substanz ergaben:
   0,6375 Gramm CO_2 = 0,174 Gramm C = 83,01 % C.
   0,1074 Gramm H_2O = 0,0119 Gramm H = 5,67 % H.

Berechnet auf Formel: $C_{28}H_{22}O_3$	Gefunden im Mittel:
82,75 % C	82,26 % C
5,41 % H	5,71 % H
11,84 % O	— % O

Verbrennungen des aus Isohydro-Anhydrid erhaltenen Oxydationsproductes.

1) 0,2006 Gramm Substanz ergaben:
0,6108 Gramm CO_2 = 0,1665 Gramm C = 83,04 % C.
0,1039 Gramm H_2O = 0,01154 Gramm H = 5,6 % H.

2) 0,1808 Gramm Substanz ergaben:
0,5372 Gramm CO_2 = 0,1465 Gramm C = 81,03 % C.
0,0901 Gramm H_2O = 0,01001 Gramm H = 5,53 % H.

3) 0,2375 Gramm Substanz ergaben:
0,727 Gramm CO_2 = 0,198 Gramm C = 83,36 % C.
0,1184 Gramm H_2O = 0,01315 Gramm H = 5,53 % H.

4) 0,2016 Gramm Substanz ergaben:
0,6153 Gramm CO_2 = 0,1678 Gramm C = 83,26 % C.
0,1054 Gramm H_2O = 0,0117 Gramm H = 5,8 % H.

Berechnet auf Formel: $C_{28}H_{22}O_8$	Gefunden im Mittel:
82,75 % C	82,67 % C
5,41 % H	5,61 % H
11,84 % O	— % O

Beide Oxydationsproducte sind, wie schon oben bemerkt, identisch, sie haben dasselbe Aussehen, dieselben Löslichkeitsverhältnisse — in Benzol sehr leicht, in Petroleumäther sehr schwer löslich — und denselben Schmelzpunkt, sodass in Betreff der Identität beider nicht der geringste Zweifel obwalten kann.

Um zu einer Constitutionsformel des $C_{28}H_{22}O_8$ zusammengesetzten Körpers zu gelangen, müssen wir annehmen, dass

2 Molecüle des Anhydrides zusammentreten, dabei zusammen 2 Atome Wasserstoff verlieren, wofür 1 Atom Sauerstoff in die Verbindung tritt und die beiden Molecule vereinigt. Wir würden dann zu der Formel:

$$\begin{array}{ll} & \text{—O—} \\ \text{C}_6\text{H}_5\,.\,\text{CH} & \text{HC}\,.\,\text{C}_6\text{H}_5 \\ \quad\vert & \quad\vert \\ \text{C}_6\text{H}_5\,.\,\text{CO} & \text{OC}\,.\,\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$$

gelangen. Lag wirklich in dem Oxydationsproducte ein derart zusammengesetzter Körper vor, so musste derselbe durch Behandlung mit Jodwasserstoff bei Gegenwart von amorphem Phosphor in Dibenzyl übergeführt werden können, welcher Vorgang durch nachfolgende Gleichung ausgedrückt werden soll:

$$\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{O}_3 + 12\,\text{HJ} = 2\begin{array}{l}\text{C}_6\text{H}_5\,\text{CH}_2 \\ \quad\vert \\ \text{C}_6\text{H}_5\,\text{CH}_2\end{array} + 3\,\text{H}_2\text{O} + 12\,\text{J}$$

Die mit amorphem Phosphor gemengten Oxydationsproducte wurden mit überschüssigem Jodwasserstoff — auf 1 Grm. Substanz wurden genommen 0,5 Grm. Phosphor und 2,5 Grm. Jodwasserstoff — in geschlossenen Röhren etwa 10—12 Stunden lang auf 200° erhitzt; nach dem Oeffnen der Röhren, wobei sich starker Druck zeigte, wurde die auf der wässerigen Schicht schwimmende ölige Verbindung bald fest und konnte so leicht durch Filtration für sich erhalten werden. Durch Lösen des Reductionsproductes in Aether und Verdunsten desselben zeigte es sich, dass nicht ein, sondern zwei verschiedene Körper vorlagen; der eine, Dibenzyl, bei 51—52° schmelzend; der andere, vorläufig unbekannt, bei 142—145° schmelzend. Da durch Umkrystallisiren eine Trennung der beiden Körper nicht zu erreichen war, so wurde versucht, eine solche durch Destillation mit Wasserdämpfen zu erzielen. Auf diesem Wege wurde das Dibenzyl, als sehr leicht mit Wasserdämpfen flüchtig, im Destillate nachgewiesen, während die andere Verbindung als feste, krystallinische Masse

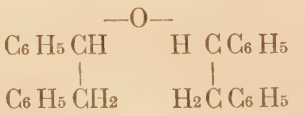
zurückblieb und aus Wasser, dem wenig Alkohol zugesetzt war, gereinigt werden konnte. Beim raschen Ausscheiden aus genanntem Lösungsmittel bildet der Körper feine Nadeln; beim langsamen Entstehen feine glänzende Blättchen, bei 144—145½° schmelzend. In absolutem Alkohol sehr leicht, in Wasser schwer löslich.

Mit diesem Körper ausgeführte Verbrennungen ergaben Folgendes:

1) 0,2500 Grm. Substanz ergaben:
   0,7310 Grm. CO_2 = 0,1993 Grm. C = 79,72% C.
   0,1332 Grm. H_2O = 0,0148 Grm. H = 5,92% H.

2) 0,1738 Grm. Substanz ergaben:
   0,5091 Grm. CO_2 = 0,1388 Grm. C = 79,86% C.
   0,0924 Grm. H_2O = 0,01026 Grm. H = 5,90% H.

Die durch diese Analysen gefundenen Werthe führen zu einer Formel, in der etwa 15 Atome Kohlenstoff, 13 Atome Wasserstoff und 2 Atome Sauerstoff enthalten sind. Wie dieser Körper im Uebrigen constituirt sein mag, kann nicht eher entschieden werden, als bis weitere Versuche mit ihm angestellt sind, wozu es vorläufig an Material fehlte. Ehe die Analysen ausgeführt waren, wurde in ihm einmal ein Zwischenproduct vermuthet, in welchem noch nicht alle Atome Sauerstoff durch Wasserstoff ersetzt worden waren, also beispielsweise ein Körper $C_{28}H_{26}O$, der dann in folgender Weise hätte zusammengesetzt sein können:



Andererseits hätte auch durch die Einwirkung des Jodwasserstoffs eine einfache Umlagerung ohne Reduction stattfinden können, wodurch wir zu einem Körper gelangt wären, der mit

dem ursprünglichen Oxydationsproduct dieselbe procentische Zusammensetzung besessen hätte. Die Unhaltbarkeit dieser Annahme zeigen jedoch die ausgeführten Verbrennungen. Vielleicht liegt hier ein Zersetzungsproduct von höherem Moleculargewicht vor.

Aus der letzten alkoholischen Lauge gelang es, durch Zusatz von Wasser noch ein drittes Oxydationsproduct abzuscheiden. Anfangs fiel es als dunkles Oel nieder, welches jedoch nach monatelangem Stehen lange, nadelförmige Krystalle absetzte, die von dem noch anhaftenden Oele durch Abpressen möglichst getrennt und, da in Alkohol allzu löslich, aus einem Gemisch von Petroleumaether und Benzol umkrystallisirt wurden. Das reine so erhaltene Product aus Hydrobenzoinanhydrid stellt dickere Krystalle dar, die bei 143—144° schmelzen; das aus Isohydrobenzoinanhydrid bildet feinere Nädelchen von 132—143° Schmelzpunkt, der sich jedoch, wenn die geringe Menge ein weiteres Reinigen zugelassen hätte, auf 144° erhöht haben würde, sodass wir beide Producte für identich halten dürfen.

Die aus Hydrobenzoinanhydrid in etwas grösserer Menge gewonnenen Krystalle wurden aus Wasser umkrystallisirt, dem wenig Alkohol zugesetzt war. Nach einiger Zeit schieden sich glänzende Blättchen aus, welche, was Aussehen, Schmelzpunkt und Löslichkeit anbelangt, mit dem aus dem Hauptoxydationsproducte durch Jodwasserstoff und Phosphor erhaltenen bei 144—145½° schmelzenden Körper vollkommen übereinstimmen, weshalb die Vermuthung sehr nahe liegt, dass diese auf verschiedenem Wege erhaltenen Körper auch chemisch identisch sind. Zu einer Verbrennung reichte das vorhandene Material leider nicht hin, sodass ich mich auf das Mitgetheilte beschränken muss.

Untersuchung der aus Hydro- und Isohydrobenzoin gewonnenen Aldehyde.

Um festzustellen, dass in den vorliegenden Oelen wirklich die Aldehydnatur zum Vorschein kam, dass wir sie in der That als Aldehyde der Diphenylessigsäure auffassen dürfen, mussten auch aus ihnen Verbindungen dargestellt werden können, welche durch die betreffenden Reagentien aus dem gewöhnlichen Aldehyd, dem Acetaldehyd, erhalten werden. Es mussten, mit einem Worte, die alle Aldehyde charakterisirenden Eigenschaften auch bei ihnen hervortreten. Eine ammoniakalische Silberlösung musste von ihnen reducirt, mit saurem schwefligsaurem Alkali mussten Doppelverbindungen gebildet werden. Durch Oxydation war eine Diphenylessigsäure zu erwarten, welche jedoch bis jetzt noch nicht erhalten werden konnte, was wohl darin seinen Grund hat, dass alle bis jetzt angewandten Oxydationsmittel, als zu kräftig einwirkend, eine Spaltung des Molecüls hervorgerufen haben, indem als Oxydationsproduct Benzophenon auftrat.

Behandlung mit saurem schwefligsaurem Natron.

Was zunächst die Darstellung und die Eigenschaften der Doppelverbindungen der Oele mit saurem schwefligsaurem Natron anbelangt, so sei Folgendes erwähnt.

Werden die Oele mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Natron einige Zeit stark geschüttelt und einige Augenblicke zwischenher auf dem Wasserbade erwärmt, so bildet sich sehr bald ein starker krystallinischer Brei. Unterlässt man ein Erwärmen, so bildet sich die Verbindung langsamer und erscheint alsdann in langen, feinen Nadeln, welche bei beiden Oelen vollkommen gleich aussehen. Mit kohlensaurem Natron zerlegt, wird der Aldehyd in vollkommen reinem Zustande regenerirt, ein stark lichtbrechendes Medium vorstellend.

Löst man die Doppelverbindung in wenig kaltem Alkohol und fügt alsdann Aether hinzu, so scheidet sie sich nach einiger Zeit in kleinen, warzenförmig gruppirten Krystallen aus, die jedoch sehr unbeständig sind und nach längerer Zeit zerfallen. Aus dem Filtrate scheiden sich, nach Abdestilliren des Aethers, kleine weisse Krystalle aus, welche wohl als ein Condensationsproduct betrachtet werden können. Die aus dem mit Hydrobenzoinaldehyd angestellten Versuche gewonnenen schmelzen, ein paar Mal umkrystallisirt, bei 195 — 202°; aus Isohydrobenzoinaldehyd wurden so wenig erhalten, dass nur ein einmaliger Schmelzpunkt genommen werden konnte; derselbe lag bei etwa 170—195°; es ist daher wahrscheinlich, dass derselbe auch noch durch weiteres Reinigen der Substanz bis auf 200° gestiegen sein würde, und beide Körper somit identisch wären.

Da es nicht gelingen wollte, durch irgend ein Lösungsmittel die Aldehyd-Doppelverbindungen in reinem Zustande zu erhalten und dieselben zu einer Analyse zu benutzen, so musste hiervon Abstand genommen werden.

Oxydations-Versuche.

Ein Theil der aus den Hydrobenzoinen durch Einwirkung von Schwefelsäure gewonnenen Oele wurde zunächst mit einer

ammoniakalischen Silbernitratlösung ein paar Stunden gekocht, worauf sehr bald eine Reduction unter Bildung des bekannten Silberspiegels eintrat.

Da bei diesem Versuche eine etwaige Bildung von Diphenylessigsäure stattgefunden haben konnte, so wurde die Masse zur Trockne eingedampft und mit Na_2CO_3 gekocht, um so das Natriumsalz der Säure zu bekommen. Nach dem Filtriren und Zersetzen des Salzes mit Salpetersäure wurde die kaum getrübte Flüssigkeit mit Aether erschöpft und derselbe verdunstet. Es war jedoch kaum ein Rückstand sichtbar, wonach zu urtheilen, keine nachweisbare Mengen von Diphenylessigsäure gebildet waren.

Der mit absolutem Alkohol ausgekochte Rückstand ergab nur harzige Producte; Benzophenon war nicht entstanden. Es scheint demnach bei dieser Reaction eine Verharzung der Oele einzutreten.

Ein fernerer Versuch, aus den Aldehyden die zugehörige Säure darzustellen, war ein Behandeln derselben mit feuchtem Silberoxyd. Jedoch auch dieses schien schon zu stark oxydirend eingewirkt zu haben, da es nicht gelingen wollte, Diphenylessigsäure zu erhalten. Alles war in Benzophenon verwandelt worden.

Geringe Mengen der Aldehyde wurden sodann mit einer wässrigen Lösung von übermangansaurem Kali — 1 Theil übermangansaures Kali auf 100 Theile Wasser — stark geschüttelt ohne zu erwärmen und so lange von genanntem Oxydationsmittel zugesetzt, bis die rothe Färbung der Flüssigkeit nicht mehr verschwand. Durch Destillation mit Wasserdämpfen konnte im Destillate Benzophenon in grosser Menge nachgewiesen werden; im Rückstand dagegen nach dem Ansäuern mit Salzsäure: Benzoesäure, nach dem Sublimiren bei 119—120° schmelzend.

Zu demselben Resultate führte ein Behandeln der Aldehyde mit wässriger Chromsäure. Bei keinem Versuche war entstandene Diphenylessigsäure nachzuweisen.

Mit der Chromsäure-Mischung wurden die beiden Oele einige Stunden am Rückflusskühler erhitzt, und das gebildete Product mit Wasserdämpfen übergetrieben. Das in der Vorlage sich ansammelnde Oel, schon dem Geruch nach als Benzophenon erkannt, wurde nach Zusatz eines Benzophenon-Krystalls sehr bald vollkommen fest und krystallinisch. Das Filtrat wurde, nach dem Neutralisiren mit kohlensaurem Natron, eingedampft, und gebildete Benzoesäure mit Salzsäure ausgefällt, welche an ihrem bei 120° liegenden Schmelzpunkte als solche erkannt wurde. Auch im Kolbenrückstand konnten nur die beiden genannten Oxydationsproducte nachgewiesen werden.

So wie wir also im Früheren gesehen haben, dass durch Oxydation der beiden Hydrobenzoinanhydride gleiche Oxydationsproducte erhalten werden, so tritt uns hier der gleiche Fall entgegen; beide Aldehyde liefern durch kräftige Oxydation: Benzophenon und Benzoesäure neben Kohlensäure und Wasser.

Einwirkung von alkoholischem Kali.

Da durch Erhitzen vieler Aldehyde mit alkoholischem Kali ein Alkohol und eine Säure gebildet werden, so beispielsweise aus dem Benzaldehyd der Benzylalkohol und Benzoesäure, so konnte angenommen werden, dass, wenn die vorliegenden Aldehyde derselben Operation unterworfen würden, daraus einmal Diphenyläthylalkohol, als zweites aber Diphenylessigsäure entstehen würde nach der Formelgleichung:

$$2\,\begin{matrix}C_6H_5-\\C_6H_5-\end{matrix}CH-COH+KHO=\begin{matrix}C_6H_5-\\C_6H_5-\end{matrix}CH-CH_2OH$$

$$+\ \begin{matrix}C_6H_5-\\C_6H_5-\end{matrix}CH-COOK$$

Ein zu diesem Zwecke ausgeführter Versuch hat ergeben, dass, wenn überhaupt Diphenyläthylalkohol[1]) entsteht, derselbe doch nur in äusserst geringen Mengen auftritt, oder aber, wenn in grösserer Menge gebildet, durch das alkoholische Kali wieder zersetzt wird. Als Hauptproduct wurde Benzhydrol nachgewiesen. So weit die Untersuchungen bis jetzt schliessen lassen, ist neben andern Säuren Diphenylessigsäure gebildet worden.

Die Einwirkung von alkoholischem Kali auf die Oele verläuft demnach nicht in einfacher Weise, sondern ist zugleich von complicirteren Reactionen begleitet.

Die Ausführung dieser Versuche geschah in folgender Weise.

Es wurden jedesmal etwa 4 Gramm der Aldehyde mit circa 35 Gramm alkoholischem Kali — 1 Theil Kalihydrat auf 4 Theile absoluten Alkohol — im zugeschmolzenen Rohr 2 bis 3 Stunden lang auf 120° — 130° erhitzt; nach dem Erkalten wurde der meist klare Röhreninhalt zur Verdampfung des Alkohols auf dem Wasserbade erwärmt, und späterhin das hinterbliebene braune Product mit viel Wasser versetzt. Anfangs wurde dadurch ein braunes Oel ausgefällt, welches jedoch bald erstarrte und Krystallnadeln absetzte. Nach Abfiltriren wurden dieselben in Petroleumaether gelöst, welcher nach kurzer Zeit schöne lange Nadeln absetzte, die bei langsamer Verdunstung des Petrolaethers in messbarem Zustande erhalten werden konnten. Der Schmelzpunkt der aus beiden Aldehyden gewonnenen Nadeln (Benzhydrol) liegt bei 65° — 66°.

In Wasser sind sie ziemlich schwer, in Alkohol dagegen sehr leicht löslich, aus dem sie durch Zusatz von viel Wasser wieder ausgefällt werden. Mit Wasserdämpfen sind sie ausser-

[1]) Es wurde im Laufe der Operation ein mit Wasserdämpfen nicht flüchtiger Körper erhalten, der aus Petroläther in weissen Nadeln krystallisirt, bei etwa 95° schmelzend. Die geringe Menge versagte eine weitere Untersuchung, ob hier wirklich Diphenyläthylalkohol vorlag.

ordentlich flüchtig, wesshalb sie auch, behufs Reindarstellung mehreremale mit Wasserdämpfen überdestillirt wurden. Das sich in der Vorlage ansammelnde Oel kann dann durch Zusatz eines festen Krystalls zum Erstarren gebracht werden.

Schmelzpunkt, Löslichkeitsverhältnisse, und auch zwei ausgeführte Verbrennungen der Substanz lassen in ihr Benzhydrol $C_6H_5 - CHOH - C_6H_5$ erkennen:

1) 0,1629 Gr. Substanz aus Hydro-Aldehyd ergaben:
   0,5078 CO_2 = 0,1385 Gr. C = 85,02 % C.
   0,0966 H_2O = 0,01073 Gr. H = 6,58 % H.
2) 0,1648 Gr. Substanz aus Iso-Aldehyd ergaben:
   0,5163 Gr. CO_2 = 0,1408 Gr. C = 85,4 % C.
   0,1055 Gr. H_2O = 0,0117 Gr. H = 7,09 % H.

Berechnet nach der Formel: $C_{13}H_{12}O$	Gefunden:	
84,78 % C	85,02 % C	85,4 % C
6,52 % H	6,58 % H	7,09 % H
8,70 % O	— % O	— % O

Um die Identität des vorliegenden Körpers mit dem Benzhydrol noch weiter festzustellen, wurde versucht, durch Erhitzen desselben mit Bernsteinsäure den betreffenden Aether darzustellen. Das nach dem Erkalten erstarrte Product wurde mit wässrigem Kali schwach erwärmt, um überschüssige Bernsteinsäure zu entfernen, alsdann der feste Rückstand nach dem Filtriren in absolutem Alkohol gelöst, worin schwer löslich. Ausgeschiedene feine Nadeln zeigten den bei 139°—140° liegenden Schmelzpunkt des Bernsteinsäure-Benzhydroläthers. Angeführter Versuch wurde sowohl mit dem aus dem Hydro- als auch mit dem aus dem Isohydroaldehyd gewonnenen Producte vorgenommen.

Ausser diesem Alkohol, dem Benzhydrol, ist nun noch ein zweiter Körper durch die Einwirkung des alkoholischen Kali's

entstanden, der, schon allein seinem intensiven Geruche nach zu urtheilen, für Diphenylmethan

$$\begin{matrix} C_6H_5- \\ C_6H_5- \end{matrix}CH_2$$

gehalten werden kann. Aus einem Theil des mit Kali behandelten Aldehydes ist es auch gelungen — die Ursache ist allerdings noch nicht erkannt — einzig und allein ein auch durch Zusatz von schon festem Product nicht erstarrendes Oel zu erhalten, welches bei etwa 255° — 260° siedet, und somit, da das reine Diphenylmethan bei 261°—263° siedet, vielleicht mit ihm identisch ist. Der bei 26° liegende Schmelzpunkt stimmt gleichfalls mit dem des Diphenylmethans überein. Es wäre nun freilich auch wünschenswerth, als Zwischenproduct neben Benzhydrol auch Benzophenon zu bekommen. Wir würden dann annehmen dürfen, dass aus dem Aldehyd zunächst Benzophenon entstehe, aus dem dann durch theilweise Reduction Benzhydrol, aus diesem durch weitere Reduction Diphenylmethan entstehen würde. Der Verlauf wird dann durch nachstehende Formeln ausgedrückt:

$$\begin{matrix} C_6H_5- \\ C_6H_5- \end{matrix}CH-COH = \begin{matrix} C_6H_5- \\ C_6H_5- \end{matrix}CO = \begin{matrix} C_6H_5- \\ C_6H_5- \end{matrix}CHOH =$$

Aldehyd — Benzophenon — Benzhydrol

$$\begin{matrix} C_6H_5- \\ C_6H_5- \end{matrix}CH_2$$

Diphenylmethan.

Ein Versuch, das Benzophenon durch Erhitzen unserer Aldehyde mit alkoholischem Kali am Rückflusskühler zu erhalten, hatte keinen Erfolg. Die Bildung des Diphenylmethans können wir auch dahin erklären, dass wir annehmen, es wirke das Kali nicht in der gewöhnlichen Weise, Alkohol und Säure bildend, ein, sondern es bewirke eine Spaltung des Molecüls, indem die Gruppe COH in Säure verwandelt wird, während sich der Rest

$$\begin{matrix} C_6H_5- \\ C_6H_5- \end{matrix}\!\!>CH$$

mit einem Atom Wasserstoff vereinigt, wie es folgende Formelgleichung ausdrücken soll:

$$\begin{matrix} C_6H_5- \\ C_6H_5- \end{matrix}\!\!>CH - COH + KOH = \begin{matrix} C_6H_5- \\ C_6H_5- \end{matrix}\!\!>CH_2 + HCOOK$$

Nehmen wir andrerseits an, dass der Rest

$$\begin{matrix} C_6H_5- \\ C_6H_5- \end{matrix}\!\!>CH$$

mit der Gruppe OH des KOH zusammentritt, so gelangen wir zum Benzhydrol.

Eine bessere Einsicht in den Verlauf der ganzen Reaction wird gewonnen werden, wenn die weiteren Untersuchungen über die neben Diphenylessigsäure gebildeten Säuren abgeschlossen sind. Aus dem Natronsalz wurden die entstandenen Säuren[1]) durch Zusatz von Salzsäure ausgefällt, filtrirt und durch Kochen mit Barythydrat und späteres Ausfällen des überschüssigen Baryts mit Kohlensäure in die betreffenden Baryumsalze übergeführt, welche in Wasser nicht allzu schwer löslich waren. Durch Eindampfen zur Trockne und Ausziehen mit absolutem heissen Alkohol konnte der grösste Theil des Salzes in Lösung gebracht werden. Nach Verjagen des Alkohols wurde in Wasser gelöst, und das Baryumsalz durch Salzsäure zersetzt, worauf die Säure ölig niederfiel, jedoch nach einiger Zeit krystallinisch erstarrte in schönen glänzenden Prismen oder aber in feinen Nadeln.

Durch schwaches Erwärmen auf dem Wasserbade mit wässrigem Ammoniak wurde aus ihr alsdann das betreffende

[1]) Das Gesagte gilt sowohl für den aus Hydrobenzoin als auch für den aus Isohydrobenzoin dargestellten Aldehyd.

Salz dargestellt, und dieses später, nach Abfiltriren von ungelösten, später noch zu untersuchenden Stoffen, mit Salzsäure zersetzt. Die aus dem Isohydrobenzoinaldehyd gewonnene Säure schied sich fest aus, welche nach dem Lösen in Wasser bei 142°—145° schmelzende lange Nadeln darstellte und für Diphenylessigsäure gehalten werden darf, da durch Oxydation aus ihr Benzophenon entsteht. Die aus Hydrobenzoinaldehyd gewonnene Säure schied sich auch hier ölig aus, allmälig fest werdend. Aus Petroleumaether und Benzol umkrystallisirt, bildete sie kleine Blättchen, deren Schmelzpunkt bei 142°—146° lag; aus Wasser krystallisirt, bildete sie feine Nadeln, die durch Oxydation Benzophenon lieferten, wonach auch hier Diphenylessigsäure vorlag.

Ausser dieser aromatischen Säure scheinen, wie schon oben angedeutet, auch noch Säuren aus der Fettreihe entstanden zu sein, deren Baryumsalze in absolutem Alkohol unlöslich sind und somit leicht von der Diphenylessigsäure getrennt werden konnten.

Geringe Mengen von Benzoesäure wurden ebenfalls nachgewiesen.

Verhalten der Aldehyde beim Aufbewahren.

Es ist nun noch am Schlusse dieser Untersuchungen einer Beobachtung Erwähnung zu thun, die leider nicht weit genug verfolgt werden konnte, da die zur Verfügung stehenden Körper in allzu geringer Menge vorhanden waren.

Nach mehrwöchentlichem Stehen machte sich nämlich zunächst in einem Theil des vermittelst Chlorcalciums getrockneten

Oeles die Bildung von kleinen glänzenden Krystallen bemerklich, welche von dieser Zeit ab mit ziemlicher Schnelligkeit sich vermehrten und von dem noch anhaftenden Aldehyde durch Aether getrennt wurden. Später bemerkte man die Bildung der Krystalle auch in einem Theil des im Wasserstoffstrome getrockneten Oeles, wonach die Annahme, dass das Chorcalcium Ursache der Krystallbildung sei, als unrichtig erkannt wurde. Zugleich trat ein sehr stechender Geruch auf, der an Ameisensäure oder Essigsäure erinnerte.

Die aus dem Hydrobenzoinaldehyd abgeschiedenen Krystalle schmolzen, mehrere Mal aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, bei $212^1/_2 - 214^1/_2{}^0$, die aus dem Isohydrobenzoinaldehyd gewonnenen bei $167^1/_2 - 168^1/_2{}^0$. Analysen, jedoch mit äusserst geringen Mengen Substanz ausgeführt, ergaben Werthe, die nicht den geringsten Anhaltspunkt zur Aufklärung dieser Körper boten. Am wahrscheinlichsten ist wohl die Annahme, dass sich die Gruppe $H-COH$ der Aldehyde abgespalten hat und in Säure durch den Sauerstoff der Luft übergegangen ist, während zwei der Reste $\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!C$ zusammentraten und einen Kohlenwasserstoff der Formel

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!C = C\!<\!\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}$$

bildeten. Folgende Gleichung verdeutlicht den Vorgang:

$$2\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!CH-COH+2O = \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!C = C\!<\!\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} + 2\,HCOOH$$

Durch Oxydation der Krystalle musste, wenn in ihnen obiger Kohlenwasserstoff vorlag, Benzophenon entstehen, was ein ausgeführter Versuch bestätigte.

Um die Bildung einer Säure festzustellen, wurde zunächst ein blauer Lackmusstreifen in die Nähe der Oele gebracht,

welcher nach kurzer Zeit geröthet war; ein mit ammoniakalischer Silbernitratlösung getränkter Papierstreifen, längere Zeit in die saure Atmosphäre gelegt, zeigte eine starke braune Färbung in Folge Reduction des Silbers, wonach zu schliessen, Ameisensäure gebildet worden ist, welche die reducirende Wirkung mit den Aldehyden theilt.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass ein Versuch, die Aldehyde fractionirt zu destilliren, ergab, dass der Siedepunkt des reinen Oeles bei 315° liegt. In höherer Temperatur scheint eine Zersetzung einzutreten, da sich dann die Flüssigkeit stark bräunt und, wie aus auftretenden Wassertröpfchen zu ersehen, Wasser abgespalten wird.

Einwirkung von Chlorzink und Salzsäure auf die Hydrobenzoine.

Durch Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure und Zink auf eine alkoholische Benzoinlösung erhielt Zinin[1]) als Endproduct einen bei 55° schmelzenden Körper, den er späteren Analysen zufolge[2]) als desoxydirtes Benzoin oder als Desoxybenzoin bezeichnet. Seine Zusammensetzung ist $C_{14}H_{12}O$; also isomer mit den Hydrobenzoinanhydriden, sowie mit den Hydrobenzoinaldehyden. Da nun die Vermuthung nahe lag, es entstehen zunächst aus dem Benzoin durch die Wirkung des im statu nascendi

[1]) Ann. Ch. Ph. 119, 179.
[2]) ebend. 126, 218.

befindlichen Wasserstoffs Hydrobenzoine, welche dann weiter durch die wasserentziehende Kraft des Chlorzinks Wasser abspalten und in Desoxybenzoin übergehen, so wurde versucht, diese Annahme durch das Experiment zu bestätigen. Bildeten sich wirklich aus dem Benzoin als Zwischenproducte Hydrobenzoine, so musste es auch gelingen, durch directe Einwirkung des Chlorzinks auf diese, das Desoxybenzoin Zinin's zu erhalten. Es würde dann bei dieser Reaction eine Atomwanderung angenommen werden müssen, indem nämlich unter Wasseraustritt ein Wasserstoff-Atom von einem Kohlenstoff-Atom zum andern gewandert wäre; es würde also aus der Verbindung:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CHOH \\ | \\ C_6H_5.CHOH \end{array} \quad \text{ein Körper} \quad \begin{array}{l} C_6H_5.CH_2 \\ | \\ C_6H_5.CO \end{array}$$

entstanden sein oder in etwas anderer Schreibweise:

$$C_6H_5-\underset{\displaystyle H}{\overset{\displaystyle H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-CO-C_6H_5,$$

wonach das Desoxybenzoin als ein mit den Hydrobenzoinaldehyden isomeres Pinakolin erscheint.

Die angestellten Versuche haben jedoch ergeben, dass bei genannter Reaction kein Desoxybenzoin gebildet wird, sondern dass genau dieselben Körper entstehen, wie bei der Einwirkung von 20% iger Schwefelsäure auf die Hydrobenzoine, also ein Anhydrid und ein Aldehyd.

Die Versuche wurden in folgender Weise angestellt.

Je 3,5 Gr. Hydro- und Isohydrobenzoin wurden in 15 Gr. 75% igem Alkohol in der Siedhitze gelöst, dazu 3,5 Gr. alkoholische Salzsäure gegeben und 2 Gr. feines Zink eingetragen. Nachdem die stürmische Reaction vorüber, fügte man noch 1,75 Gr.

alkoholische Salzsäure hinzu und dampfte auf das halbe Volumen ein. Nach dem Erkalten zeigten sich Krystallausscheidungen, welche sich jedoch als unveränderte Hydrobenzoine zu erkennen gaben. Da somit das Chlorzink nicht eingewirkt hatte, so wurde das ganze, mit Chlorzink vermischte Product in geschlossenen Röhren auf 130—150° einige Stunden lang erhitzt, worauf sich ein gelblich gefärbtes Oel ausschied. Dasselbe wurde alsdann mit Wasserdämpfen destillirt; im Destillate fand man ein Oel, identisch mit den aus den Hydrobenzoinen durch Einwirkung von Schwefelsäure gewonnenen Aldehyden; im Kolbenrückstand Producte, identisch mit den beiden Hydrobenzoinanhydriden. Desoxybenzoin konnte, wie gesagt, nicht nachgewiesen werden, wonach wir also dem Chlorzink dieselbe pinakolisirende Wirkung zuschreiben müssen, wie der Schwefelsäure.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass ein Behandeln der Hydrobenzoine mit verdünnter Salzsäure dieselben Pinakoline zu bilden scheint, wie aus einem Vorversuche hervorgeht. Spätere, nach dieser Richtung hin zu machende Versuche werden ausführlichere Mittheilungen zulassen.

Schluss.

Wenn wir die durch die vorliegende Untersuchung gewonnenen Resultate in Kurzem noch einmal überfliegen, so möchte Folgendes als das Wesentlichste hervorzuheben sein.

Beide Hydrobenzoine geben beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure je zwei Körper, welche bei gleicher chemischer Zusammensetzung eine verschiedene Structur und daher auch ein abweichendes chemisches und physikalisches Verhalten zeigen.

Die beiden Anhydride, von krystallinischer Beschaffenheit, sind chemisch vollkommen identisch, wie das besonders aus ihrem Verhalten gegen Benzoylchlorid und Phosphorpentachlorid hervorgeht. Die gleichen aus ihnen entstehenden Oxydationsproducte deuten nicht weniger auf eine gleiche chemische Structur hin. Von physikalischem Gesichtspunkte aus zeigen sie dagegen manche Verschiedenheiten, so was Löslichkeitsverhältnisse, Krystallform anbetrifft, wesshalb wir sie als physikalisch isomere Körper bezeichnen müssen.

Die durch mehrere Reagentien als Aldehyde erkannten Oele dagegen sind nicht nur chemisch, sondern auch physikalisch identisch; weder durch chemische Reactionen, noch durch physikalische Merkmale können wir beide von einander trennen oder unterscheiden.

Von der gewonnenen Ansicht ausgehend, dass also aus beiden Hydrobenzoinen chemisch gleiche Körper entstehen, sind wir nunmehr auch genöthigt, diese auf die Alkohole selbst

weiter auszudehnen. Chemisch gleiche Körper müssen auch aus chemisch gleichen Verbindungen entstanden sein; wir können für das Hydrobenzoin allein nicht mehr die Formel

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CHOH \\ | \\ C_6H_5.CHOH \end{array}$$

aufstellen, wie für das Isohydrobenzoin

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CH_2 \\ | \\ C_6H_5.C(OH)_2 \end{array}$$

sondern für beide ein und dieselbe Formel:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CHOH \\ | \\ C_6H_5.CHOH \end{array}$$

welche bisher nur für das Hydrobenzoin angenommen worden ist.

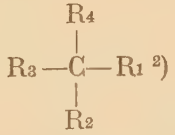
Hiernach liegen uns freilich in den Hydrobenzoinen Verbindungen vor, deren Structurverhältnisse anzugeben, uns mit unseren heutigen theoretischen Anschauungen nicht möglich ist, welche sich auch durch eine gewöhnliche Structur-Isomerie nicht erklären lassen. Anders gestaltet sich die Sachlage, wenn wir zu der sogenannten Molecular-Isomerie von Zincke[1]) unsere Zuflucht nehmen, welche nicht auf Anordnung der Atome, sondern der Molecüle beruht, während die die einzelnen Molecüle zusammensetzenden Atomgruppen gleich sind. Dann haben wir es gleichsam wieder mit einer gewöhnlichen Structur-Isomerie zu thun, bei der jedoch dieses Mal nicht verschiedene Lagerung der Atome, sondern der Molecüle stattfindet. Andrerseits können wir auch annehmen, dass „die chemisch in jeder Beziehung identischen Molecüle zu Molecularaggregaten von verschiedener

[1]) Ann. Chem. Pharm. 182, 244.

Grösse vereinigt sind", welcher Umstand sehr wohl bei chemisch ein und derselben Substanz verschiedene physikalische Eigenschaften hervorrufen kann.

Ein ganz neuer Gesichtspunkt aber eröffnet sich uns, wenn wir den von van 't Hoff[1]) ausgeführten Gedanken in Betreff der Isomerieen ins Auge fassen. Wenn auch die von ihm darüber gemachten Erörterungen, was den Umfang unserer heutigen Chemie anbelangt, als zu weit und zu sehr ins Einzelne gehend, uns erscheinen möchten, so dürfen wir uns doch nicht verhehlen, dass die von ihm aufgestellte Theorie über die Lagerung der Atome im Raume sehr wohl im Stande ist, viele unserer Isomeriefälle zu erklären, über die unsere bisher gebräuchliche Theorie sich keine Rechenschaft zu geben vermag.

Diese Isomerie durch verschiedene räumliche Stellung der sonst gleich gruppirten Atome kann nach ihm nur dann eintreten, wenn die vorliegenden Verbindungen wenigstens ein asymetrisches Kohlenstoffatom enthalten. Unter einem solchen versteht van 't Hoff ein Kohlenstoffatom, dessen vier Affinitäten durch vier verschiedene Atome oder Atomgruppen gesättigt sind, wie z. B.:



[2])

In diesem Falle sind, wenn wir uns vorstellen, dass die verschiedenen Atomcomplexe die Ecken eines Tetraeders einnehmen, und sich das Kohlenstoffatom in der Mitte der Figur befindet, zwei Isomere möglich, von denen das Eine das Spiegel-

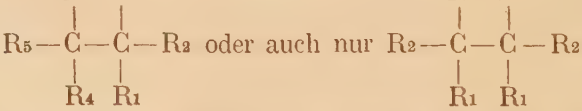
[1]) La Chimie dans l'Espace.

[2]) R bedeutet hier ein einwerthiges Atom oder einen einwerthigen Atomcomplex.

bild des Andern ist. Unsere Theorie kann in diesem Falle keine Isomerie voraussehen, da nach ihr alle vier Affinitäten des Kohlenstoffs, als nicht räumlich liegend, gleichartig gedacht werden.

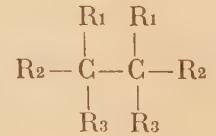
Weiter zeigt dann van 't Hoff, dass, so bald zwei asymetrische Kohlenstoffatome in einer Verbindung sich vorfinden, die Zahl der Isomerieen dieser Verbindung zu vier anwächst, da eben jedes asymetrische Kohlenstoffatom deren zwei bedingt. Als Hauptsatz, zu dem ihn seine Theorie führt, stellt er dann folgenden auf: »Eine Verbindung, welche n asymetrische Kohlenstoffatome enthält, lässt 2 n Isomere voraussehen, da wo die ehemalige Theorie nur ein einziges voraussieht.«

Dieses Gesetz gilt nun jedoch nicht in vollem Umfange, sondern nur so lange, wie die ins Auge gefasste Formel eine unsymetrische ist, d. h. so lange nicht die Affinitäten der vorliegenden verschiedenen asymetrischen Kohlenstoffatome durch gleiche Gruppen gesättigt sind, beispielsweise:



Hier enthält jedes Kohlenstoffatom verschiedene oder doch zum Theil verschiedene sättigende Gruppen, und die Formel ist eine unsymetrische.

Nehmen wir aber an, dass z. B. das eine asymetrische Kohlenstoffatom durch dieselben Atom-Gruppen gesättigt ist, wie das andere, dass also die Formel eine symetrische genannt werden kann, wie z. B.:



so erleidet der oben aufgestellte Satz eine Einschränkung. Jedes einzelne Kohlenstoffatom mit vier verschiedenen Gruppen R_1, R_2, R_3 und C in Verbindung lässt zwar zwei Isomere zu, aber man wird leicht einsehen, dass zwei derselben zusammenfallen; dass, wenn wir sie uns als zwei sich mit ihren Spitzen berührende Tetraeder vorstellen, zwei Combinationen in einander übergeführt werden können, dieselben also identisch sein müssen. Wir finden demgemäss, dass, wenn eine Verbindung zwei asymetrische Kohlenstoffatome enthält, nicht vier, sondern in diesem Falle nur drei Isomere nach der van 't Hoffschen Theorie möglich sind.

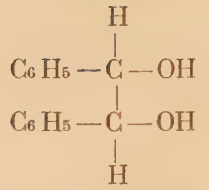
Eine von ihm aufgestellte Formel, nach welcher die Anzahl der möglichen Isomerieen berechnet werden kann, wenn die chemische Verbindung eine symetrische ist, lautet: Die Isomeriefälle

$$N = \frac{2n}{2} + \frac{2n - \frac{2n}{2}}{2}$$

Nehmen wir z. B. an, die Verbindung enthalte 2 asymetrische Kohlenstoffatome, so würde $n = 2$ sein, und dies eingesetzt, erhalten wir: $N = 3$.

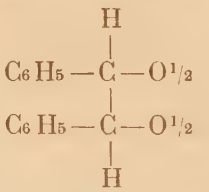
Wenden wir das bisher Gesagte auf unseren vorliegenden Fall an; betrachten wir die Hydrobenzoine von diesem Gesichtspunkte aus, so gelangen wir zu folgendem Resultate.

Wie leicht ersichtlich, liegen in ihnen Verbindungen vor, welche zwei asymetrische Kohlenstoffatome enthalten, deren Formel jedoch auch zugleich eine symetrische ist; denn jedes asymetrische Kohlenstoffatom enthält dieselben vier verschiedenen Atomgruppen, wie aus der in folgender Weise geschriebenen Formel sofort klar hervorgeht:



Die Gruppen sind also OH, H, C_6H_5 und C_6H_5CHOH. Die Theorie lässt demnach nicht nur zwei, sondern sogar drei isomere Hydrobenzoine voraussehen, von denen uns jedoch bis jetzt nur zwei bekannt sind. Das Auffinden einer dritten Modification würde für die Richtigkeit der van 't Hoffschen Theorie einen wichtigen Beweis liefern.

Ebenso, wie die Formel der Hydrobenzoine selbst, lässt sich auch die durch die Untersuchung festgestellte Formel für die beiden aus den Hydrobenzoinen gewonnenen Anhydride dieser Betrachtung unterwerfen. Auch in ihr finden wir zwei asymetrische Kohlenstoffatome, während die Formel selbst eine symetrische ist, da auch hier die Kohlenstoffatome gleiche sättigende Gruppen tragen, wie aus diesem Schema hervorgeht:

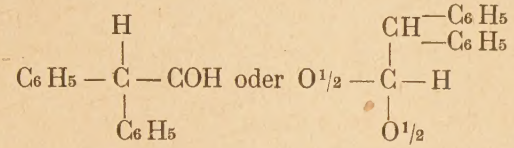


Die Theorie gibt hier ebenfalls der Existenz eines dritten Anhydrides Raum, dessen späteres Auffinden sehr wünschenswerth wäre.[1])

Was endlich eine Anwendung der van 't Hoffschen Isomerielehre auf die Aldehydformel anbelangt, so ist nach ihr nur ein

[1]) Vielleicht dürfte das Desoxybenzoin als dritter Isomerie-Fall angesehen werden.

Körper dieser Formel möglich, da kein asymetrisches Kohlenstoffatom in ihr aufzufinden ist. Stets enthält ein Kohlenstoffatom zwei gleiche Gruppen, wie aus folgender Schreibweise ersichtlich sein wird:



Dass nun auch wirklich die beiden aus dem Hydro- und Isohydrobenzoin entstehenden Aldehyde chemisch und physikalisch identisch sind, haben unsere Versuche dargethan; wir müssen uns sagen, dass die Erklärung der Isomerieen der Hydrobenzoine nach der van 't Hoffschen Lehre nicht zu gering anzuschlagen ist.

Ob freilich die von ihm aufgestellten Ausführungen in ihrem ganzen Umfange auf volle Gültigkeit Anspruch machen dürfen, müssen weitere Untersuchungen über Isomeriefälle lehren.

Der Werth dieser neuen Anschauungsweise über räumliche Stellung der Atome ist jedenfalls nicht zu unterschätzen. —

Lebenslauf.

Ich, August Breuer, evangelischer Confession, Sohn des Kaufmanns Aug. Breuer und Sophie Breuer, geb. Zoncada, wurde geboren am 11. Januar 1855 zu Iserlohn; besuchte daselbst bis zu meinem 9. Jahre die Elementarschule und bis Ostern 1873 die dortige Realschule I. Ordnung. Im Sommer desselben Jahres bezog ich, auf Grund des erlangten Abiturientenzeugnisses die Universität Bonn, um mich dem Studium der Naturwissenschaften, besonders dem der Chemie zu widmen.

Nachdem ich vier Semester daselbst zugebracht, setzte ich meine Studien in Heidelberg und Leipzig fort, wo ich je ein Semester verweilte. Seit Sommer 1876 habe ich im hiesigen chemischen Institute des Herrn Prof. Dr. Zincke gearbeitet.

Meine Lehrer waren die Herren Professoren: Clausius, Kekulé, Lipschitz, vom Rath, von Sybel, Zincke in Bonn; Bunsen, Fischer, Kopp in Heidelberg; Kolbe in Leipzig; Bergmann, Cohen, Melde, Zincke in Marburg. Allen diesen Herren spreche ich hiermit meinen wärmsten Dank aus.